

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Efectos de la presión en la geoquímica de la corteza y del océano del satélite  
Europa**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

**Victoria Muñoz Iglesias**

Directora

Olga Prieto Ballesteros

**Madrid, 2014**

Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Geológicas



# **Efectos de la presión en la geoquímica de la corteza y del océano del satélite Europa**

Memoria para optar  
al grado de Doctor

**Victoria Muñoz Iglesias**

Director: Dra. Olga Prieto Ballesteros

Madrid, 2014

Esta tesis se pudo realizar gracias a la financiación de una beca de Formación INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial) y los proyectos de investigación MALTA-Consolider (CSD2007-00045) y Quimapres (S2009/PPQ-1551).

Portada: en primer plano, hemisferio de Europa que mira hacia atrás respecto a la dirección de movimiento (hemisferio posterior). El plasma de partículas cargadas que existe en la magnetosfera de Júpiter se aplana formando un disco que gira en la misma dirección y velocidad angular, bombardeando el hemisferio posterior de los satélites de hielo. La irradiación provoca la alteración de materiales en superficie, cambiando su color de blanco a rojizo.

Contraportada: en primer plano, hemisferio de Europa que mira hacia adelante respecto a la dirección de movimiento (hemisferio anterior). Este hemisferio, al no recibir la fuerte irradiación, permanece inalterado.

*“No existen más que dos reglas para escribir:*

*Tener algo que decir y decirlo”*

Oscar Wilde





# **AGRADECIMIENTOS**

Echando la vista atrás a uno le vienen muchos recuerdos, y se da cuenta de que la tesis ha sido, no solamente una superación profesional, sino también (o incluso diría que sobretodo) personal. Llegar a Madrid, al más puro estilo Paco Martínez Soria, sin conocer a nadie, y empezar a trabajar en un centro tan diferente a lo visto hasta el momento, reconozco que inicialmente me provocó un miedo que me incitaba a salir corriendo de vuelta a mi casa. Finalmente no lo hice y, aunque en principio venía para 1 año, al final me quedé 5. Cosas de la vida.

La tesis ha supuesto lloros, desesperaciones, frustraciones y enfados. Después de esta lista de calificativos, algunos pensarán que he caído en la locura si aún así afirmo que es lo mejor que me ha pasado en la vida. Pues todas las experiencias siempre fueron acompañadas por gente que me instruyó, me hizo disfrutar de mi trabajo y me animó a seguir luchando.

Cuando terminé la carrera de Química, nadie me había inspirado el espíritu científico sino que, por el contrario, tenía el convencimiento de que la Ciencia no era un “mundo” en el que yo tuviese un hueco para sentarme. Hoy, siento que es lo que más me llena y no estoy segura de ser capaz de disfrutar tanto en otro “mundo”. Pero este giro de 180° en mis pensamientos y sentimientos se lo debo a unas “grandes” personas que creyeron en mí, incluso mucho antes de que yo lo hiciera.

Muchas gracias Olga, por tu paciencia “santojobina”, ¡ojalá algún día consiga tenerla! Gracias por escuchar siempre mi opinión, ser sincera conmigo, y hacerme pensar más y más. Creo que has sido una directora de tesis excelente, porque gracias a ti, por todo lo que me has enseñado, hoy me siento preparada para enfrentarme a nuevos retos.

Ahora no podría estar escribiendo esto sin el gran impulso que supuso la entrada en escena de Laura. Gracias por todos los buenos, divertidos y locos momentos que me has hecho pasar en el laboratorio, y también por lo que me has enseñado. Gracias a ti (y

a la sección de jardinería de Alcampo) hoy creo que le podría dar un par de collejas a MacGyver.

Valen, soy consciente que desde un segundo plano siempre has estado ahí; de hecho, tú fuiste el primero en depositar tu confianza en mí. No tengo palabras para agradecértelo. Simplemente, gracias, gracias y gracias.

No obstante, tengo que decir que, al igual que en muchos otros casos, los pilares de esta tesis no se basan en nada relacionado con la ciencia, sino en mis padres y mi hermano. Gracias por aguantar mis quejas sin rechistar, sin entender nada de lo que os estaba contando. Gracias por apoyarme aún cuando no sabíais muy bien por qué necesitaba ese apoyo. Y gracias por los buenos consejos y lecciones que me habéis dado. Os quiero.

Finalmente agradecer a toda esa gente que en un período o en otro, en uno o en muchos, más largos o más cortos, se encuentra dentro de los recuerdos de los que hablo al principio de estos agradecimientos. Todos ellos, de manera directa o indirecta, me han influenciado y han participado en la construcción de esta tesis. Es decir, gracias a mis compañeros del Centro de Astrobiología, a los colegas de “Alta Presión”, y, por supuesto, a mis amigos.

Gracias a todos vosotros, y siguiendo la estela iniciada por el profesor Ramón María Aller Ulloa (1878-1966), “hay un gallego (más) en la luna”.

# **ABSTRACT**

- ***Introduction***

Europa is an icy satellite of Jupiter that has special interest for Astrobiology because is considered harbouring potential habitable environments. Liquid water is the medium in which metabolic reactions take place in the Earth. However, water is not the unique requirement, but others are also necessary for considering a planetary body as a habitable world. They are: chemical essential elements for life (C, H, O, N, P, S), energy for metabolic reactions and, time stability for the emergence of life.

The Jupiter system has at least 61 moons. The four biggest are Io, Europa, Ganymede and Callisto, which were discovered by Galileo Galilei and Simon Marius at the beginning of 17<sup>th</sup> century. From the geophysical data obtained by the planetary missions regarding measurements of both, the gravity and magnetic fields, it is known that three of the four Galilean satellites of Jupiter are internally differentiated in a metallic core, a rocky silicate mantle and a layer of water (totally solid or partially melted forming internal oceans). In the case of Io, there are not evidences of water in liquid state. On the contrary, Europa, Ganymede and Callisto may support a liquid ocean below the icy surface. While in Ganymede and Callisto the potential oceans are located between layers of different phases of water ice, Europa is the only one in which the ocean would be in direct contact with the silicate mantle (Schubert et al., 2004). This fact is important since the rocky layer might be a source of nutrients and energy.

The young surface of Europa is confirmed by the low density of large impact craters, and by the amount of fresh geological features on it. They indicate that the moon still has internal energy for renewing the surface. Prominent surface features are: a) Lineal structures, b) *Lenticulae* morphologies and c) Chaotic terrains; their origin can be explained by tectonic processes and/or resurfacing by aqueous fluids from the interior. The origin of the fluids might be the ocean or aqueous reservoirs within the icy shell (Greenberg et al., 1998; Pappalardo et al., 1999).

Chemical composition of the surface of Europa is mainly water ice, but other non-water ice materials with dark albedo have been observed. A mixture formed by highly hydrated minerals of  $\text{MgSO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrate fits quite well with the spectra of the non-ice materials (McCord et al., 1998; McCord et al., 1999; Dalton et al., 2005; Carlson et al., 1999). Other volatile molecules such as  $\text{CO}_2$  and  $\text{SO}_2$  have been detected in solid state. The  $\text{CO}_2$  signal is detected on the leading hemisphere, like in Ganymede and Callisto, and correlated with the dark materials on the trailing hemisphere. The  $\text{SO}_2$  seems to have a sparse distribution (Hansen y McCord, 2008). It has been suggested that these dark materials have an endogenous origin, thus it is assumed in this work that these materials are the last stage of the evolution of several cryomagmas. This term is referred to magmas with aqueous composition, which form from the melting of ice at low temperature. The strongest evidence which supports a salty ocean within Europa is the discovery of its self-induced magnetic field which interacts with the magnetic field of Jupiter. The existence of an ocean with electrolytic salts is plausible since the magnetic field can be caused by the flow of the salts through the liquid water (Kiverson et al., 2000). In order to characterize the habitable environment of Europa, this magnetic signature and the endogenous hydrated materials of the surface are used to approach the chemistry of aqueous fluids. In this work, it is postulated that the ternary system  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{CO}_2$  is prominent in the outer layer of Europa, and its study under pressure is performed.

- ***Motivation***

The main objective of this thesis is to understand how the aqueous fluids of Europa evolve geochemically; this type of study will provide some clues to characterize the habitable interior environment of Europa from the composition of its surface. To achieve the goal, three phenomena are studied: a) The partial differentiation of aqueous cryomagmas by fractionation, b) The volatile segregation during the rising of the cryomagmas and, c) The formation of relevant mineral assemblages and their effects in the geological activity. To get these aims the following experiments are carried out: a) the crystal fractionation of several cryomagmas under pressure, analyzing both, changes in salinity and pH during cooling; b) the measurement of the  $\text{CO}_2$  solubility in  $\text{MgSO}_4$

brines at different concentrations, estimating at what depth the gas begins to segregate; c) the synthesis and decomposition of several mineral assemblages formed from the ternary system already indicated ( $\text{CO}_2$ -clathrates and  $\text{MgSO}_4$  hydrated minerals, since the conditions at Europa's crust are propitious for their stabilization), and calculate the volume changes, which have consequences at the surface.

- ***Experimental equipment***

In order to simulate the processes that may occur below the surface, two stainless steel high pressures cells equipped with sapphire windows and, pressure-temperature sensors have been employed. Sapphire windows allow in situ Raman spectroscopy measurements during the experiments. Additional analysis by differential scanning calorimetry (DSC) have been performed for some runs in order to enlarge the temperature range of study and determine the phase changes in more detail.

- ***Results and discussions***

Experiments concerning fractional crystallization have been made for several cryomagmas with different composition, at a pressure up to 30 MPa. Chemical composition of the primitive fluids is selected based on previous works from the assumption that the brines of Europa are the result of the leachate at low temperature of chondritic material. This leads to an aqueous solution composed mainly of sulphates salts, but also carbonates (Kargel et al, 2000). Thus, the resulted initial brine may be neutral if it is composed mainly of sulphates ( $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) or basic if it has sufficient amount of carbonate dissolved ( $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). As it has been explained, the liquid ocean of Europa is directly surrounding the silicate rock; it is very probably that hydrothermal vents exist in this moon, emanating gases to the ocean as occurs in Earth. Some products of this process may be  $\text{CO}_2$  and  $\text{SO}_2$ , among others. If the pH of the ocean is alkaline,  $\text{CO}_2$  reacts with water forming carbonate ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), contributing to the basicity of the liquid environment. However, at lower pH,  $\text{SO}_2$  form the acid specie in water, sulphuric acid. Possible acidic systems are  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$

or  $\text{H}_2\text{O-MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ . The mineral sequences obtained from the assumed initial concentration with the decrease in temperature in each case, are: epsomite ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) and meridianiite ( $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) and ice, in the cases of neutral and acid brines; natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), mirabilite and ice, if the cryomagma is alkaline. No high pressure phases have been detected in the pressure range studied. Raman spectroscopy has been employed to quantify the salts at the aqueous solution at each temperature step; pH is calculated from the concentrations of carbonate and bisulphate ions in the alkaline and acid brines respectively. The precipitation of carbonates when the basic cryomagma is cooled decreases the pH to moderate values; however, the drop in temperature in the run of the acid brines results in the concentration of the sulphuric acid in the solution after the precipitation of sulphates and ice, making the pH of the environment about 0. The same four brines have been analysed also by DSC, and the changes of mineral phases that are observed agree to the corresponding theoretical phase diagrams and our observations employing Raman spectroscopy (Fitch, 1970; Vard y William-Jones, 1993; Marion, 2002).

Novel data about the  $\text{CO}_2$  solubility in  $\text{MgSO}_4$  brines with several concentrations and at high pressure are obtained. They are applied to calculate the depths at which the gas is separated from the cryomagma during its rise to the surface. So far, the forming gassy cryomagma unravels the buoyancy problem of aqueous fluids in ice shells. The segregation process reduces the density of the brine to a lower value than the corresponding for water ice, thus the aqueous solution can rise to the surface.

When the ternary system  $\text{H}_2\text{O-MgSO}_4\text{-CO}_2$  is studied at the stability zones of both, hydrate clathrates and hydrates of sulphate minerals, other interesting results have been obtained. The stabilization of several mixtures of the mentioned minerals at the conditions of the crust has been observed by Raman spectroscopy. In addition, the evolution of these mixtures while temperature increases has been studied, registering some reactions that take place such as melting or mineral transformation. The presence of  $\text{CO}_2$ -clathrates in the mineral assemblages intensifies the magnitude or, even change the trend, of the volume changes expected respecting to the binary system  $\text{H}_2\text{O-MgSO}_4$ . Some geological features observed at the surface can be explained by the processes simulated in these experiments.

- ***Conclusions***

The combination of the obtained results allows elaborating a model about the evolution of the cryomagmas within Europa and their observable consequences on the surface. It describes the possible geochemical paths that a cryomagma might follow from the interior ocean until reaches the surface. Several scenarios are envisioned: (i) If a fracture crosses the entire crust, the fluid can rise quickly and be exposed to the surface due to the instantaneous depressurization that takes place. If the ocean is salty-rich and poor in dissolved gases, this process will result in an effusive volcanic eruption; but, in the contrary case, the fluid will be erupted in an explosive form, leading to the formation of cryoclastic deposits. (ii) When a fluid rises slowly in a relatively passive way, it might suffer partial or total differentiation. If the cryomagma stabilizes at a certain depth and form a cryomagmatic chamber, it will continue suffering crystal fractionation. After complete freezing of the fluids, the final volume of the mineral layers will be lower or higher than the original cryomagma. This event causes stress in the crust and might result in the collapse or the fracturation of the icy shell. (iii) If a fracture gets a chamber in which both, hydrated minerals and clathrate hydrates were stabilized, clathrate dissociation, caused by the depressurization, promotes the gas segregation, which decreases the density of the derived cryomagma. This cryomagma, which is less concentrated in salts than the original, could reach the surface.

In the next decade, the ESA (European Space Agency) will lead the JUICE (JUperiter ICy moons Explorer) mission. Data obtained in this mission will allow to refine our knowledge about the habitability parameters which are hidden in Europa's interior, and to continue further the research line presented in this thesis.

## References

Carlson, R.W., Johnson, R.E., and Anderson, M.S., 1999, Sulfuric acid on Europa and the radiolytic sulfur cycle: Science, v. 286, p. 97-9.



- Dalton, J.B., Prieto-Ballesteros, O., Kargel, J.S., Jamieson, C.S., Jolivet, J., and Quinn, R., 2005, Spectral comparison of heavily hydrated salts with disrupted terrains on Europa: *Icarus*, v. 177, p. 472-490.
- Fitch, B., 1970, How to Design Fractional Crystallization Processes: *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 62, p. 6-33.
- Greenberg, R., Geissler, P., Hoppa, G., Tufts, B.R., Durda, D.D., Pappalardo, R., Head, J.W., Greeley, R., Sullivan, R., and Carr, M.H., 1998, Tectonic Processes on Europa: Tidal Stresses, Mechanical Response, and Visible Features: *Icarus*, v. 135, p. 64-78.
- Hansen, G.B., and McCord, T.B., 2008, Widespread CO<sub>2</sub> and other non-ice compounds on the anti-Jovian and trailing sides of Europa from Galileo/NIMS observations: *Geophysical Research Letters*, v. 35, p. L01202.
- Kargel, J.S., Kaye, J.Z., Head, J.W., Marion, G.M., Sassen, R., Crowley, J.K., Ballesteros, O.P., Grant, S.A., and Hogenboom, D.L., 2000, Europa's Crust and Ocean: Origin, Composition, and the Prospects for Life: *Icarus*, v. 148, p. 226-265.
- Kivelson, M.G., Khurana, K.K., Russell, C.T., Volwerk, M., Walker, R.J., and Zimmer, C., 2000, Galileo magnetometer measurements: a stronger case for a subsurface ocean at Europa: *Science*, v. 289, p. 1340-3.
- Marion, G.M., 2002, A molal-based model for strong acid chemistry at low temperatures (<200 to 298 K): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, p. 2499-2516.
- McCord, T.B., Hansen, G.B., Fanale, F.P., Carlson, R.W., Matson, D.L., Johnson, T.V., Smythe, W.D., Crowley, J.K., Martin, P.D., Ocampo, A., Hibbitts, C.A., and Granahan, J.C., 1998, Salts on Europa's surface detected by Galileo's near infrared mapping spectrometer. The NIMS Team: *Science*, v. 280, p. 1242-5.
- McCord, T.B., Hansen, G.B., Matson, D.L., Johnson, T.V., Crowley, J.K., Fanale, F.P., Carlson, R.W., Smythe, W.D., Martin, P.D., Hibbitts, C.A., Granahan, J.C., and Ocampo, A., 1999, Hydrated salt minerals on Europa's surface from the Galileo near-infrared mapping spectrometer (NIMS) investigation: *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 104, p. 11827-11851.
- Pappalardo, R.T., Belton, M.J.S., Breneman, H.H., Carr, M.H., Chapman, C.R., Collins, G.C., Denk, T., Fagents, S., Geissler, P.E., Giese, B., Greeley, R., Greenberg, R., Head, J.W., Helfenstein, P., Hoppa, G., Kadel, S.D., Klaasen, K.P., Klemaszewski, J.E., Magee, K., McEwen, A.S., Moore, J.M., Moore, W.B., Neukum, G., Phillips, C.B., Prockter, L.M., Schubert, G., Senske, D.A., Sullivan, R.J., Tufts, B.R., Turtle, E.P., Wagner, R., and Williams, K.K., 1999, Does Europa have a subsurface ocean? Evaluation of the geological evidence: *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 104, p. 24015-24055.

- Schubert, G., Anderson, J. D., Spohn, T., McKinnon, W. B., 2004, Interior composition, structure and dynamics of the Galilean satellites, *in* F. Bagenal, T.E.D., W.B. McKinnon, ed.: Jupiter: The Planet, Satellites and Magnetosphere, Cambridge Univ. Press, Cambridge p. . 281–306.
- Vard, E., and Williams-Jones, A., 1993, A fluid inclusion study of vug minerals in dawsonite-altered phonolite sills, Montreal, Quebec: implications for HFSE mobility: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 113, p. 410-423.



# Índice

<b>AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>III</b>
References.....	VII
<b>Capítulo 1: Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes.....	3
1.1.1 <i>El sistema planetario de Júpiter.....</i>	<i>3</i>
1.1.2 <i>Propiedades físicas de Europa.....</i>	<i>4</i>
1.1.3 <i>Evidencias de la actividad geológica en la superficie de Europa.....</i>	<i>6</i>
1.1.4 <i>Composición química de la superficie de Europa.....</i>	<i>9</i>
1.1.5 <i>El interior del satélite Europa.....</i>	<i>14</i>
1.1.6 <i>Evidencias de la presencia de agua líquida.....</i>	<i>15</i>
1.2. Objetivos de esta tesis.....	16
Referencias.....	18
<b>Capítulo 2: Equipo experimental.....</b>	<b>25</b>
2.1. Desde el sistema de Júpiter al laboratorio.....	27
2.2. Equipamiento.....	28
2.2.1 <i>Sistemas de alta presión.....</i>	<i>28</i>
2.2.2 <i>Técnicas de análisis: Espectroscopía Raman y Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....</i>	<i>32</i>
Referencias.....	37
<b>Capítulo 3: Diferenciación de criomagmas acuosos.....</b>	<b>39</b>
3.1. Introducción.....	41
3.2. Materiales y métodos.....	44
3.3. Resultados.....	50
3.3.1 <i>Espectroscopía Raman.....</i>	<i>50</i>
3.3.2 <i>DSC.....</i>	<i>59</i>
3.4. Discusión.....	60
Referencias.....	68
<b>Capítulo 4: Efecto de los volátiles en el ascenso de criomagmas.....</b>	<b>71</b>
4.1. Introducción.....	73
4.2. Materiales y métodos.....	74
4.3 Resultados.....	75
4.4. Discusión.....	77
Referencias.....	85

## *Índice*

---

<b>Capítulo 5: Asociaciones minerales relevantes en la corteza y sus efectos en la actividad geológica.....</b>	<b>89</b>
5.1. Introducción.....	91
5.2. Materiales y métodos.....	93
5.3. Resultados.....	96
5.4. Discusión.....	103
Referencias.....	110
<b>Capítulo 6: Conclusiones.....</b>	<b>113</b>
6.1. Evolución de los fluidos criomagmáticos en Europa.....	115
6.2. Epílogo.....	129
Referencias.....	130
<b>ANEXOS.....</b>	<b>133</b>
A. Cálculo de la resolución del espectrómetro Raman.....	135
B. Corrección de las frecuencias Raman.....	137
C. Caracterización espectroscópica de los compuestos de interés: agua, dióxido de carbono y disoluciones acuosas de sulfatos, carbonatos y ácido sulfúrico.....	140
D. Curvas de calibración para el análisis cuantitativo.....	148
Referencias.....	150

# **Capítulo 1**

## ***Introducción***

*"Primero que todo, vi la Luna tan cerca como si estuviese apenas a una distancia de dos semidiámetros de la Tierra. Después de la Luna, observé frecuentemente otros cuerpos celestes, tanto estrellas fijas como planetas, con increíble deleite."*

Galileo Galilei



### 1.1. Antecedentes

#### 1.1.1 El sistema planetario de Júpiter

Galileo Galilei, astrónomo, filósofo, matemático y físico italiano, es considerado el padre de la astronomía moderna. El 7 de enero de 1610, utilizando un telescopio casero, descubrió las principales lunas de Júpiter. De manera independiente, el astrónomo alemán Simon Marius observó por primera vez las lunas en el mismo tiempo que Galileo Galilei.

En un principio, Galileo les dio a las lunas los nombres de Júpiter I, II, III y IV; según su cercanía al planeta. No obstante, sus nombres actuales, propuestos por Simon Marius, fueron popularizados a mediados del S. XX. Ío, Europa, Ganímedes y Calisto se corresponden con los nombres de los amantes de Zeus, homólogo griego del dios Júpiter.

El conocimiento sobre las características planetológicas de estas lunas comenzó en el siglo XX tras la llegada de la información proporcionada por las misiones espaciales de la NASA (National Aeronautics and Space Administration) Voyager 1 y 2, lanzadas en 1977 a explorar el Sistema Solar exterior, y Galileo, cuyo lanzamiento fue realizado en 1989 directamente a este sistema planetario. Posteriormente, la misión Cassini-Huygens, lanzada en 1997 conjuntamente por NASA y ESA (European Space Agency) a Saturno, obtuvo nuevas imágenes en su paso por Júpiter.

Cada una de las cuatro lunas Galileanas tiene características particularmente interesantes. Europa tiene una de las superficies menos craterizadas, y por lo tanto más joven, del Sistema Solar, y parece ser el principal candidato para poder albergar vida. Ío es el satélite con mayor actividad geológica del Sistema Solar, comparable a la de la Tierra, y tiene su superficie cubierta de volcanes. Ganímedes es el satélite más grande del Sistema Solar y es el único con magnetosfera propia probablemente producida por tener un núcleo de hierro. Calisto, por último, se caracteriza por tener una de las superficies con mayor densidad de cráteres del Sistema Solar. Europa, Ganímedes y Calisto, poseen evidencias de que en su interior hay un océano de agua; sin embargo, mientras que en Ganímedes y Calisto el océano se encuentra entre dos capas de hielo de



## Introducción

agua, en Europa se encuentra en contacto directo con el manto silicatado, tal y como se detallará más adelante. Esto podría implicar la existencia de un medio líquido y una posible fuente de nutrientes. El mantenimiento de la capa líquida es posible gracias a la interacción gravitacional con Júpiter que produce grandes tensiones de marea en la luna. Esta energía se une a la que proporciona la desintegración de elementos contenidos en la fracción rocosa y la energía de acreción inicial. La hipótesis de que Europa sigue teniendo energía interna está apoyado por evidencias que indican que su superficie se continúa renovando geológicamente: se observan muy pocos cráteres de impacto y hay estructuras geológicas cuya formación se puede explicar como resultado de actividad endógena. Todas estas características hacen que sea factible considerar la presencia de ambientes potencialmente habitables en Europa y que, por lo tanto, esta luna sea uno de los objetivos planetarios principales para ser explorado en las próximas misiones espaciales dirigidas al Sistema Solar exterior, como será el caso de la futura misión JUICE (JUperiter and ICy moons Explorer) liderada por la ESA.

### 1.1.2. Propiedades físicas de Europa

Las propiedades físicas principales de los satélites Galileanos están resumidas en la tabla 1.1 (Sohl et al., 2002).

Parámetro/Satélite	Io	Europa	Ganímedes	Calisto
<b>Masa (<math>10^{20}</math> Kg)</b>	893.2	480.0	1481.7	1075.9
<b>Radio (Km)</b>	1821.6	1565.0	2634.0	2410.3
<b>Densidad (<math>10^3</math> Kg/m<sup>3</sup>)</b>	3.528	2.989	1.936	1.834
<b>Factor momento de inercia</b>	0.377	0.346	0.310	0.355
<b>Período orbital (días terrestres)</b>	1.769	3.551	7.155	16.689

Tabla 1.1. Propiedades físicas de los cuatro principales satélites de Júpiter: Io, Europa, Ganímedes y Calisto. El factor momento de inercia se refiere a una estimación del momento de inercia axial normalizado a  $MR^2$ , donde  $M$  es la masa del satélite y  $R$  el radio (Anderson et al. 1998).

Europa (Fig. 1.1), similar en tamaño a la Luna de la Tierra, posee un radio orbital de unos 670900 Km con una ligera excentricidad de 0.009. Se encuentra en resonancia con sus satélites vecinos, Ío y Ganímedes, con una relación de períodos

orbitales de 1:2:4. La resonancia evita que las órbitas de los tres satélites sean perfectamente circulares, induciendo una excentricidad forzada que varía sus distancias de Júpiter. Además, mientras que la mayoría de los principales satélites del sistema solar tienen una rotación sincrónica (mantienen siempre el mismo hemisferio longitudinal apuntando al cuerpo al que orbitan), Europa rota ligeramente más rápido que Júpiter. No obstante, se acepta que esta rotación no sincrónica ocurre solamente en la corteza de hielo, que se desacopla del manto debido a la existencia de agua líquida por debajo de la corteza (Prockter y Pappalardo, 2007). Las características orbitales proporcionan gran cantidad de energía al satélite que se disipa fundamentalmente en forma de calor y puede tener consecuencias importantes para la Astrobiología, como el mencionado mantenimiento del agua líquida del océano o la actividad geológica de la corteza.

La temperatura en la superficie de Europa ronda en torno a 50 K cerca de los polos (Spencer et al., 1999) y oscila en un rango de 86-132 K a bajas latitudes (Prockter y Pappalardo, 2007). Es de resaltar que existe una asociación entre los diferentes materiales que se encuentran en superficie y la temperatura; de tal modo que las zonas más brillantes se encuentran a menor temperatura.

Tiene una atmósfera transitoria, con una presión de  $10^{-11}$  MPa, compuesta principalmente de  $O_2$ . Esta atmósfera es el resultado de la fuerte irradiación de partículas eléctricamente cargadas procedentes de la magnetosfera energética de Júpiter sobre el hielo de agua, y que rompe dichas moléculas.

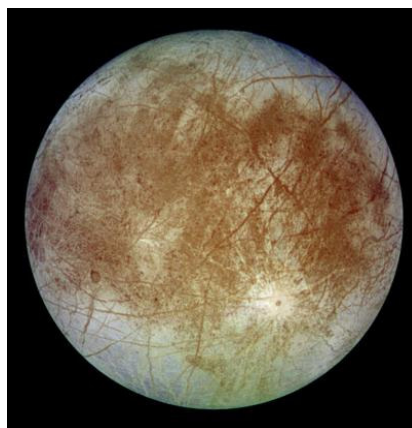


Fig. 1.1. Imagen (PIA00502) del hemisferio de Europa que mira hacia atrás respecto a la dirección de moción, tomada el 7 de Noviembre de 1996 durante la misión Galileo.

---

## *Introducción*

---

### *1.1.3. Evidencias de la actividad geológica en la superficie de Europa*

Como se ha comentado previamente, en la superficie hay muy pocos cráteres de gran tamaño, lo que indica que globalmente ésta es joven. Se ha calculado que la edad media de la superficie es de ~80 Ma (Millones de años), y que es o ha sido activa volcánica y tectónicamente hasta hace poco (Schenk y Mckinnon, 1989; Carr et al., 1998; Zahnle et al., 2003; Quick et al., 2013).

Mediante la interpretación de las imágenes de las sondas espaciales se ha corroborado que la superficie es muy rica en estructuras geológicas, entre las que destacan las que se describen a continuación.

#### **- Cráteres de impacto:**

Los cráteres (Fig. 1.2) son las estructuras exógenas más destacadas de la superficie de Europa. Las características principales de estas estructuras derivan de que impactan sobre hielo y no sobre la roca, que es lo que estamos acostumbrados a ver en los planetas interiores del Sistema Solar. Por lo general, estas cuencas de impacto son menos profundas que las formadas sobre un cuerpo silicatado, probablemente debido a la relajación viscosa del hielo cuando se forman.

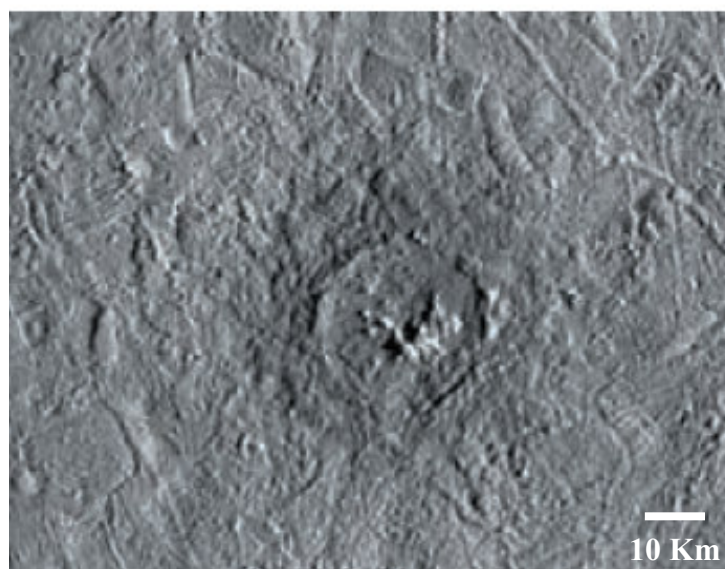


Fig. 1.2. Imagen (PIA01665) del cráter Pwyll, el cual se encuentra a una latitud 25° S y longitud 271° O.

### - Estructuras lineales:

La superficie de Europa está llena de estructuras lineales con diferentes morfologías, tamaños y escalas. De éstas, las estructuras predominantes son las crestas y las bandas (Fig. 1.3).

Existen diversos modelos que explican su formación; no obstante, todos coinciden en que son el resultado de la fracturación del hielo por las tensiones generadas en la corteza. En ocasiones se asocian a ascenso de material localizado por debajo de la superficie (Kadel et al., 1998; Greenberg et al., 1998; Head et al., 1999; Han y Showman, 2008; Prockter y Patterson, 2009). La morfología más habitual de las crestas es la doble. También se observan sistemas de crestas más complejos y crestas de morfología cicloidales; el origen de éstas últimas se relaciona con la rotación no sincrónica de la corteza (Prockter y Pappalardo, 2007).

El origen del material del interior de las bandas no está claro, pero podría ser consecuencia de períodos de criovulcanismo o intrusión de hielo caliente proveniente de la sub-superficie (Greenberg et al., 1998; Pappalardo et al., 1999). Las bandas de desgarre son frecuentes, resultado de movimientos en dirección entre bloques de la corteza (Prockter y Pappalardo, 2007).

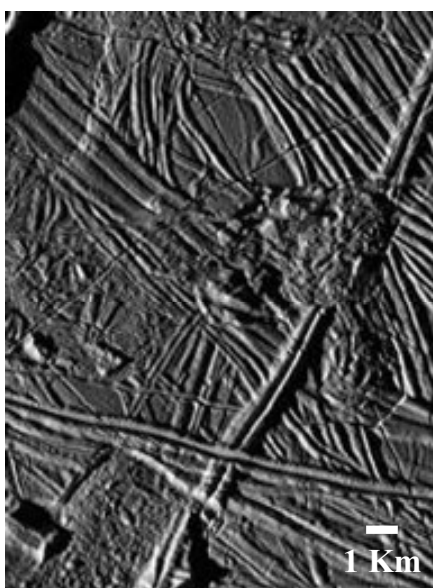


Fig. 1.3. Imagen (PIA01126) de fallas entrecruzándose en un área de Europa centrada a 35° N y 87° O.

### - Estructuras *lenticulae*:

Otras estructuras que se observan en la superficie son las conocidas como *lenticulae*, que se caracterizan por tener una forma elipsoidal-circular y una topografía diferente a la de su alrededor (Fig. 1.4). Estas formaciones, por lo general, aparecen modificando e interrumpiendo terrenos pre-existentes con fallas. Su similitud en cuanto al tamaño, espaciado y morfología sugiere que su origen está relacionado con un proceso endógeno común de ascenso de material (Pappalardo et al., 1999) o líquidos situados justo por debajo y posterior congelación de éstos (Greenberg et al., 1999).

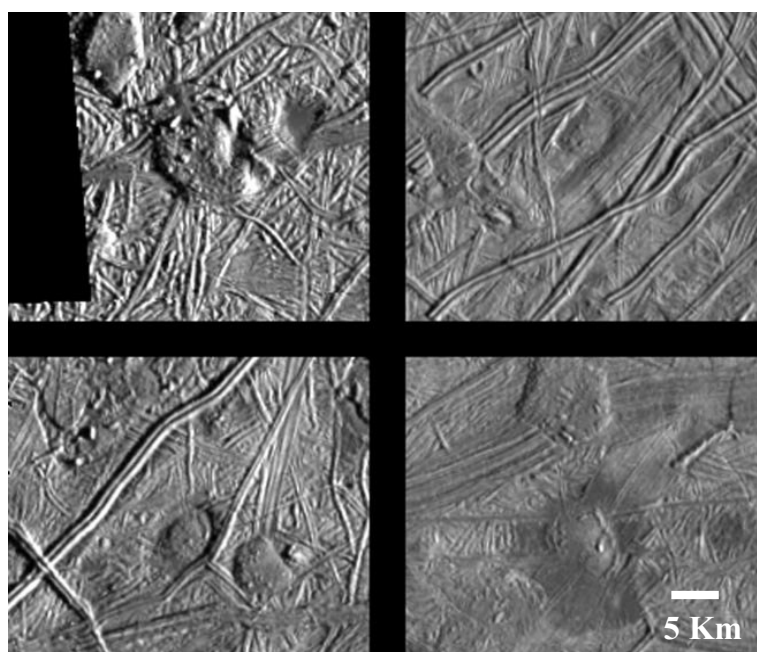


Fig. 1.4. Imagen (PIA03878) de las formas *lenticulae* encontradas en el hemisferio norte de Europa. Todas estas zonas oscuras y depresiones circulares de poca profundidad caen dentro de un área de coordenadas 5°-20° N y 260°-280° O.

### - Terrenos caóticos:

Las regiones caóticas están compuestas por bloques poligonales que provienen de la fracturación de una capa rígida pre-existente (Fig. 1.5). En algunos casos, dichos bloques se han trasladado y rotado uno con respecto de otro dentro de una matriz presumiblemente más fluida. Estos bloques pueden encontrarse tanto por debajo como por encima del nivel del resto de las placas que lo rodean. Su origen puede estar relacionado con el ascenso de plumas de hielo que funden la capa que está localizada a



pocos kilómetros de la superficie, provocando el desmoronamiento de ésta (Schmidt et al., 2011).



Fig. 1.5. Imagen (PIA01403) de la región *Conamara Chaos* a 9° N y 274° O.

### 1.1.4. Composición química de la superficie de Europa

De los espectros de reflectancia infrarroja (IR) tomados por el sensor NIMS (Near-Infrared Mapping Spectrometer) de la sonda Galileo se sabe que la superficie de Europa está formada principalmente por hielo de agua,  $H_2O$  (Kuiper y Middlehurst, 1961; Johnson y McCord, 1971; Pilcher et al., 1972; Fink et al., 1973; Carlson et al., 1996). Además, se han detectado volátiles en fase sólida tales como  $CO_2$ ,  $SO_2$  y  $H_2O_2$  (McCord et al., 1997; McCord et al., 1998a; McCord et al., 1998b; Showman y Malhotra, 1999; Hansen y McCord, 2008) y materiales hidratados asociados a áreas rojizas y de bajo albedo. Puesto que las sales hidratadas son incoloras o blancas, el causante del color rojo no está claro hoy en día, pero puede ser debido a la inclusión de ciertos contaminantes como óxidos de hierro (Clark, 1981; Clark, 1982) o alótropos y compuestos de azufre (Fanale et al., 1974). (Fig. 1.1). Aunque aún no se conoce la asociación mineral exacta de las regiones oscuras, se han hecho aproximaciones a partir de las señales espectrales en el IR cercano como se explicará a continuación (Fig. 1.6). Estos materiales podrían tener un origen endógeno, y de ahí el interés y la necesidad de realizar estudios de la posible actividad criomagmática de Europa, ya que podría

proporcionar datos del ambiente habitable del interior de esta luna. Los procesos mencionados de criomagmatismo se refieren en este trabajo a todos aquellos fenómenos desde la fusión hasta la solidificación de un criomagma, el cual se define como el fundido de un hielo de cualquier composición a baja temperatura (Corft et al., 1988).

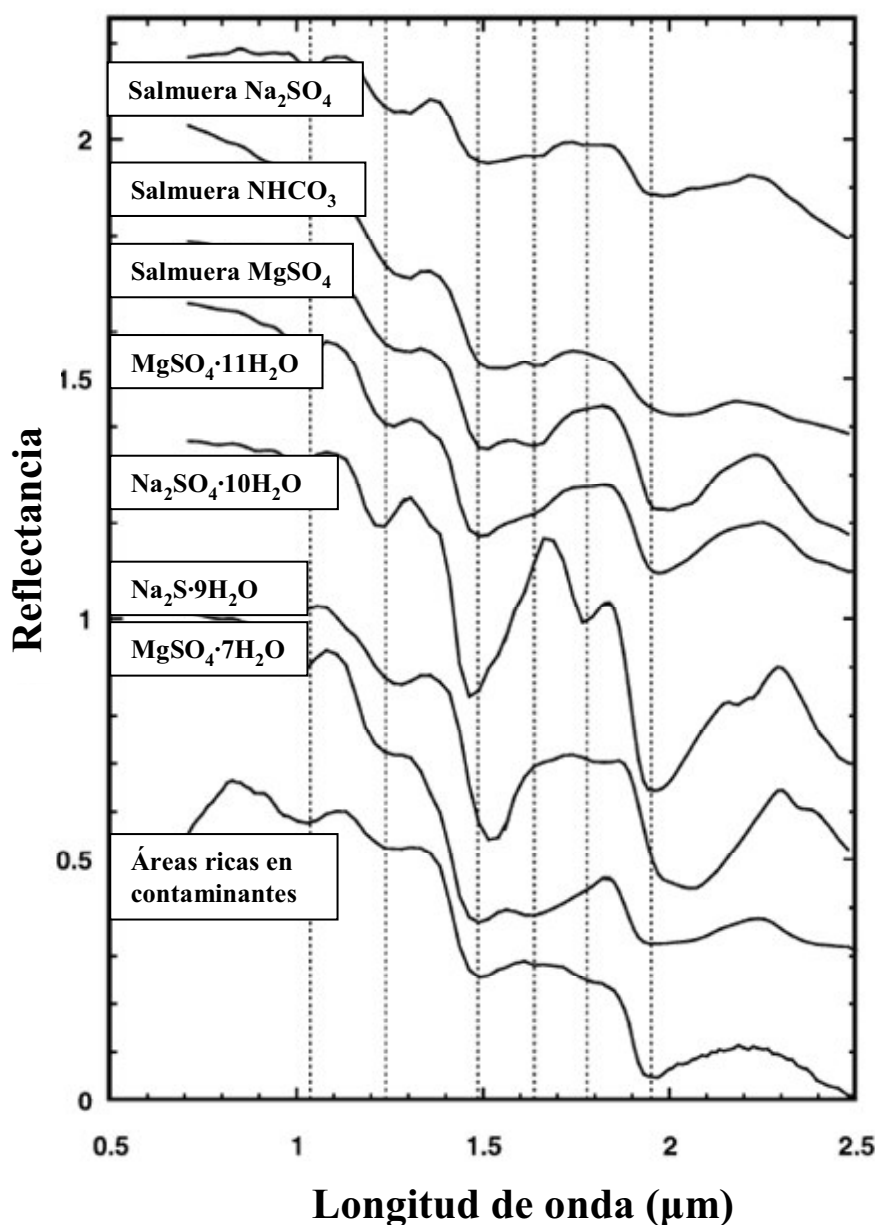


Fig. 1.6. Espectro de reflectancia en el infrarrojo cercano de los materiales oscuros y rojizos de la superficie de Europa (abajo) y los correspondientes a diversas sales tomados en el laboratorio. Modificado de Dalton et al., 2005.

El espectro de reflectancia IR de estos materiales hidratados ha sido comparado en el laboratorio con los espectros resultado de diversas sales y mezclas de éstas (Fig. 1.6), siendo las sales hidratadas de  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (McCord et al., 1998b;

McCord et al., 1999; Dalton et al., 2005; Orlando et al., 2005) y el hidrato de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Carlson et al., 1999; Dalton et al., 2013) las que mejor se ajustan al espectro observado de Europa.

En las condiciones termodinámicas de la corteza de Europa, las sales son estables en sus estados de máxima hidratación. Según este criterio, la sal de magnesio es la meridianita, con 11 moléculas de agua en su celda unidad ( $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ); con respecto a las sales de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  predominará la mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ); dentro de los carbonatos el más abundante probablemente sea el natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ); mientras que la fase más hidratada del ácido sulfúrico se corresponde con la que tiene 6.5 moléculas de agua por molécula de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Cada una de estas sales tiene diferente empaquetamiento cristalino, incluso dentro de una misma familia. Por ejemplo, la epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) tiene estructura ortorrómbica mientras que la meridianita pertenece al sistema triclínico. Esta diferencia de estructura permite que se puedan distinguir unas de otras mediante espectroscopía, tal y como se verá más adelante en los siguientes capítulos de esta tesis.

Una característica importante de las sales hidratadas es su bajo calor específico y su baja conductividad térmica con respecto al hielo  $\text{I}_h$  (Prieto-Ballesteros y Kargel, 2005), lo cual favorece una mayor retención del calor dentro del satélite y la promoción de la actividad geológica.

Dada la composición general de los hielos de volátiles indicada más arriba, el agua podría estar también en fase de clatrato de gas. Los clatratos de gas son sólidos cristalinos de  $\text{H}_2\text{O}$ , cuya estructura deja cavidades en su interior en las cuales se alojan moléculas de gas. Se forman principalmente a baja temperatura y relativa alta presión. Se ha estudiado de manera teórica la estabilidad de los clatratos de  $\text{CO}_2$  en presencia de  $\text{MgSO}_4$  en las condiciones del satélite (Prieto-Ballesteros et al., 2005), concluyéndose que son estables desde unos milímetros de la superficie hasta el fondo del potencial océano. Las propiedades particulares de los clatratos tienen gran importancia a la hora de explicar algunas características geológicas de diversos cuerpos planetarios, en especial de los satélites de hielo. El estudio de la estabilidad de estos minerales de baja temperatura y de sus propiedades es, por lo tanto, de gran interés planetológico, y por lo tanto es un foco de atención en este trabajo. La formación y desestabilización de los



clatratos, influirá notablemente en procesos tales como el criomagmatismo y la tectónica planetaria.

Desde el punto de vista cristaloquímico, estos minerales se caracterizan porque no existe enlace covalente entre el armazón de las moléculas de agua y el huésped, sino que éstas se unen mediante enlaces de Van der Waals. Aun así, la estructura que se genera es inestable si no hay moléculas ocupando un cierto porcentaje de cavidades. Los tres empaquetados más comunes en la región de presiones de interés para este trabajo son la estructura cúbica I (sI), la cúbica II (sII) y la hexagonal (sH). La diferencia entre ellas radica en el número de moléculas de H<sub>2</sub>O que constituye la celda unidad y en la cantidad y el tipo de cavidades generadas en su interior. En la figura 1.7 se muestran los diferentes poliedros que forman las cavidades y cómo se combinan para dar lugar a los tres principales tipos de unidades cristalinas (Sloan, 2003). Se formará una u otra según el tamaño de la molécula huésped. Así, moléculas cuyo diámetro esté comprendido entre 4.2 y 6 Å, como metano, etano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, provocarán que el armazón de moléculas de agua cristalice en el sistema sI. Moléculas más pequeñas como el nitrógeno o el hidrógeno, de diámetro inferior a 4.2 Å, formarán la estructura sII. La estructura H, la más compleja, enclatratará moléculas grandes tales como algunos alcanos, alquenos y aromáticos en combinación con moléculas más pequeñas (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S). En la tabla 1.2 se muestran los parámetros estructurales de cada tipo de unidad cristalina (Sloan y Koh, 2008).

Comparando las propiedades físicas de los clatratos con las del hielo de agua pura I<sub>h</sub>, se aprecia que algunas son muy parecidas, como por ejemplo la densidad (en torno a 0.9 g/cm<sup>3</sup>) y el calor específico (sobre 2 J/g.K) mientras que en otras existen diferencias interesantes. Cabe destacar la distinta conductividad térmica ( $\lambda$ ) entre ambos sólidos. La  $\lambda$  de los clatratos, 0.49 W/m.K (medida a 263 K) para la estructura sI y 0.51 W/m.K (medida a 263 K) para la sII, es mucho menor que la del hielo, 2.23 W/m.K (medida a 263 K). La baja  $\lambda$  de los clatratos, similar a la de las sales hidratadas, es debida a la débil interacción entre las moléculas huésped de gas y las moléculas de H<sub>2</sub>O que forman el armazón tridimensional.

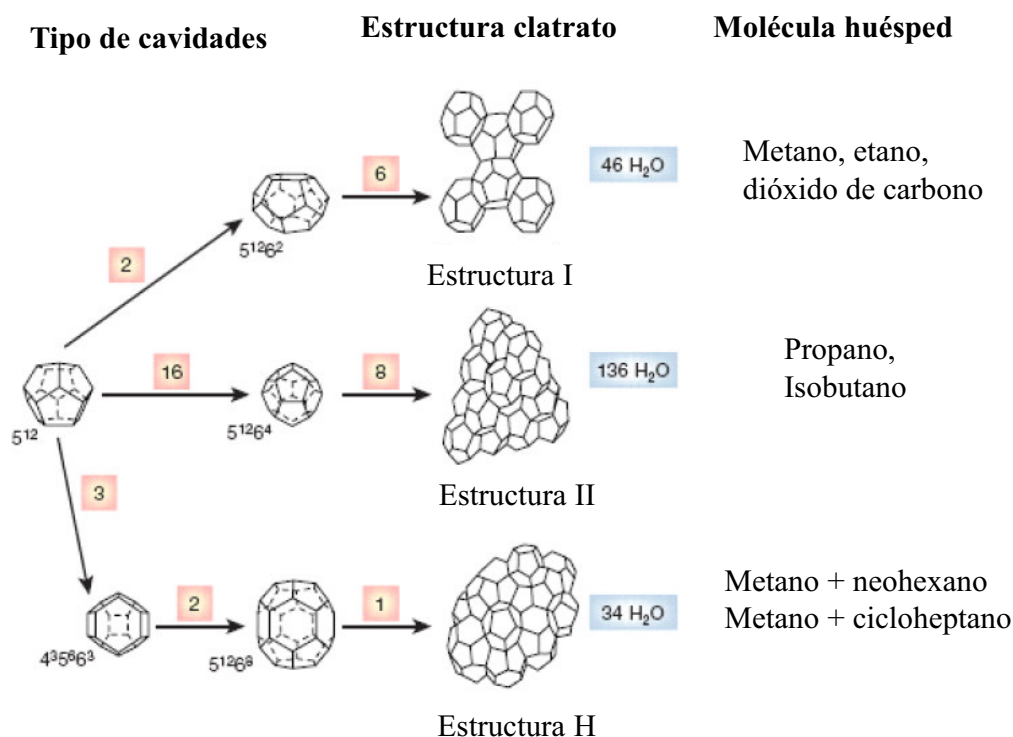


Fig. 1.7. Esquema de las tres unidades estructurales cristalinas más comunes. La descripción de la estructura cristalina por ejemplo  $5^{12}$  se refiere a la geometría de cada cavidad donde la base indica el número de aristas de cada cara y el exponente indica el número de caras del poliedro, así  $5^{12}$  es un icosaedro (poliedro de 12 caras) donde cada cara es un pentágono (la base es 5). Modificado de Sloan (2003).

Estructura cristalina del clatrato	I		II		H		
Cavidad	Pequeña	Grande	Pequeña	Grande	Pequeña	Mediana	Grande
Descripción	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$	$5^{12}$	$4^3 5^6 6^3$	$5^{12}6^8$
Número de cavidades por celda unidad	2	6	16	8	3	2	1
Radio medio de la cavidad	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
Número de coordinación	20	24	20	28	20	20	36
Número de moléculas de $H_2O$ por celda unidad	46		136		34		

Tabla 1.2. Principales parámetros de cada estructura de clatrato. Modificado de Sloan (2003).

### *1.1.5. El interior del satélite Europa*

Los datos del campo gravitacional, obtenidos por Galileo, sugieren que el satélite está muy diferenciado, y que está formado por un núcleo de hierro o sulfuro de hierro, rodeado por un manto silicatado, y éste a su vez envuelto en una capa de agua en fases diferentes (Anderson et al., 1998). La capa formada por agua de unos 100 Km, líquida y/o sólida, representa un 7 % de la masa total del satélite, lo cual corresponde al porcentaje de agua en los meteoritos condriticos carbonáceos (Kargel et al., 2000). Los meteoritos condriticos carbonáceos son importantes en la modelización geoquímica de los satélites de hielo porque representan el 5% de los meteoritos rocosos (no metálicos) caídos a la Tierra; tienen la proporción más alta de compuestos volátiles, por lo que se considera que son los que se han formado más lejos del Sol. Una de sus características principales es la presencia de agua, y/o de minerales alterados por ella.

La composición de los fluidos acuosos en el interior de Europa está directamente relacionada con la de los materiales expuestos a la superficie cuyo origen ha sido interpretado como endógeno. De esto se intuye que los sulfatos son la principal sal de océano, de los cuales el de magnesio podría ser abundante. Si los volátiles provienen de la desgasificación de la roca original, éstos también se encontrarán disueltos en el agua líquida. Así, de los datos obtenidos hasta el momento, parece que el sistema  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  muy probablemente sea uno de los principales que formen la geoquímica de Europa, y el escogido en esta tesis para ser estudiado bajo presión. Aunque también se han incluido al sistema en ciertos experimentos otros compuestos tales como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Es probable que los cloruros también estén presentes en Europa aunque en menor proporción que los sulfatos, puesto que la relación Cl:S en las condritas carbonáceas es baja (Kargel, 1991). Estos compuestos no han sido incluidos tradicionalmente en el inventario de sales de la superficie de Europa porque no pueden ser detectados por la espectroscopía debido a que no dan señal relevante en el IR cercano. No obstante, los cloruros, de estar presentes, tendrán repercusiones planetológicas pues bajan el punto eutéctico de los criomagmas notoriamente, tal y como se muestra en los estudios realizados por Marion (2001, 2002) y Marion et al. (2005).

Algunos datos geofísicos obtenidos en las misiones espaciales relacionados con el campo magnético junto con imágenes de la geología de la superficie permiten sugerir que la capa más externa de Europa no es completamente sólida, sino que por debajo de la corteza de hielo existe un océano acuoso salino y/o cámaras criomagnéticas aisladas dentro de la corteza. A continuación se explica cada evidencia con detalle.

### 1.1.6. Evidencias de la presencia de agua líquida

- Medidas del campo magnético:

Los datos del magnetómetro de la Galileo revelaron que la respuesta electromagnética del satélite era variable con el tiempo en su interacción con el campo magnético de Júpiter. Este comportamiento se puede asociar con la existencia de una capa formada por materiales eléctricamente conductivos situada próxima a la superficie. Las modelizaciones de las perturbaciones observadas en los vuelos de la nave más próximos a la superficie del satélite proponen que podrían ser el resultado de corrientes conductivas en un océano de agua líquida (Kivelson et al., 2000).

- Estructuras geológicas que se pueden explicar por actividad criomagnética:

La morfología y topografía de los terrenos caóticos indica que pueden estar formados por el afloramiento de agua líquida situada cerca de la superficie de hielo (Greenberg et al., 1999) o por el desmoronamiento de la corteza tras una fusión parcial del hielo situado por debajo (Schmidt et al., 2011). Los materiales asociados a fracturas y los terrenos *lenticulae* también parecen indicar ascenso de material acuoso endógeno.

- Señal espectroscópica de los materiales rojizos en las fallas:

Existen varias interpretaciones sobre la distribución de los materiales oscuros en las fracturas. McCord et al. (2010) postula que el material del centro es más joven que el de los bordes, puesto que éstos últimos tienen una cubierta de hielo de agua y por eso su señal se debilita.

### **1.2. Objetivos de esta tesis**

Tras el descubrimiento de las pruebas que indican la presencia de un océano de agua líquida en el interior de Europa, la primera cuestión que uno se plantea es ¿reúne Europa todos los requisitos para ser habitable?

Un ambiente habitable no es aquel que simplemente puede sostener agua líquida estable, sino que debe cumplir fundamentalmente otros tres requisitos para que la vida pueda aparecer, desarrollarse y mantenerse, que son: disponer de nutrientes, energía y continuidad en el tiempo de las propiedades anteriores. De todo lo explicado parece que la respuesta a esta primera cuestión podría ser afirmativa, y de ahí al interés que ha suscitado el satélite Europa en la Astrobiología.

Asumiendo que existe agua líquida en el interior, nos preguntamos ¿qué procesos tendrán lugar entre la superficie y el océano, o en las cámaras donde se almacenan temporalmente los fluidos? El estudio del criomagmatismo puede ayudar a esclarecer la composición de la corteza y los procesos geológicos mediante los que ha evolucionado hasta el estado actual. Puesto que en superficie se encontrarán los productos resultantes de la evolución de los criomagmas, su estudio permite caracterizar el ambiente interior potencialmente habitable.

Otra cuestión de interés a resolver es ¿cómo afecta la presencia de los volátiles detectados en la superficie, como por ejemplo el CO<sub>2</sub>, en la geoquímica interna del satélite? La resolución de este problema es crucial puesto que el hecho de que esté presente en el interior influirá tanto en los parámetros de habitabilidad del medio acuoso (salinidad, pH, ciclo biogeoquímico del carbono) como en la mineralogía del satélite (por ejemplo en la estabilización de clatratos de gas). Así mismo, es necesario dilucidar cómo afecta su presencia en la densidad de diversos criomagmas y estudiar la estabilidad de los clatratos en presencia de sales.

Con el fin de intentar responder a las cuestiones científicas mencionadas, se plantea como objetivo general de esta tesis entender la evolución de los criomagmas en la corteza de Europa, y determinar cuáles son las condiciones de los reservorios acuosos

según lo que nos indican los minerales endógenos que derivan de dichos procesos. Con este fin, se han realizado estudios con los siguientes propósitos parciales:

- Establecer los cambios en los parámetros fisicoquímicos de salinidad y pH, que definen la habitabilidad de un sistema acuoso potencialmente habitable, a través del estudio de la evolución de criomagmas de diferente composición inicial cuando se enfrían, bajo presión.
- Determinar la solubilidad del CO<sub>2</sub> en disoluciones acuosas sulfatadas, en un rango de presiones y temperaturas existentes en el interior de Europa, y variando la concentración de sal. Aplicar los datos para estimar a qué profundidades puede ocurrir la desgasificación de un criomagma en función de la concentración de sal.
- Caracterizar los minerales de baja temperatura del sistema MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, i.e. clatratos de gas y sulfatos altamente hidratados, y estudiar la evolución de diferentes asociaciones minerales (según la concentración de sal) con la presión y la temperatura. Identificar las implicaciones planetológicas de las asociaciones minerales resultantes de la evolución térmica, por ejemplo mediante el análisis de los cambios de volumen.

En el siguiente capítulo (Capítulo 2) se explica el equipo experimental empleado para poder cumplir con los objetivos de la tesis. Los resultados obtenidos para cada uno de los objetivos se discuten en los Capítulos 3, 4 y 5; cada uno de estos tres últimos está dividido en los siguientes apartados: Introducción al caso de estudio, Materiales y métodos (donde se incluye el procedimiento y las correspondientes calibraciones), Resultados y Discusión. El trabajo finaliza con la sección de Conclusiones (Capítulo 6) en donde se propone un modelo en el cual se engloba los procesos criomagmáticos que deben tener lugar en la corteza de Europa y, cómo éstos se expresan en la superficie. De esta manera, a partir de la composición y morfología de la superficie, se determinan los parámetros de habitabilidad que rigen el interior de Europa.

### **Referencias**

- Anderson, J.D., Schubert, G., Jacobson, R.A., Lau, E.L., Moore, W.B., and Sjogren, W.L., 1998, Europa's Differentiated Internal Structure: Inferences from Four Galileo Encounters: *Science*, v. 281, p. 2019-2022.
- Carlson, R., Smythe, W., Baines, K., Barbinis, E., Becker, K., Burns, R., Calcutt, S., Calvin, W., Clark, R., Danielson, G., Davies, A., Drossart, P., Encrenaz, T., Fanale, F., Granahan, J., Hansen, G., Herrera, P., Hibbitts, C., Hui, J., Irwin, P., Johnson, T., Kamp, L., Kieffer, H., Leader, F., Weissman, P., and et al., 1996, Near-infrared spectroscopy and spectral mapping of Jupiter and the Galilean satellites: results from Galileo's initial orbit: *Science*, v. 274, p. 385-8.
- Carlson, R.W., Johnson, R.E., and Anderson, M.S., 1999, Sulfuric acid on Europa and the radiolytic sulfur cycle: *Science*, v. 286, p. 97-9.
- Carr, M.H., Belton, M.J., Chapman, C.R., Davies, M.E., Geissler, P., Greenberg, R., McEwen, A.S., Tufts, B.R., Greeley, R., Sullivan, R., Head, J.W., Pappalardo, R.T., Klaasen, K.P., Johnson, T.V., Kaufman, J., Senske, D., Moore, J., Neukum, G., Schubert, G., Burns, J.A., Thomas, P., and Veverka, J., 1998, Evidence for a subsurface ocean on Europa: *Nature*, v. 391, p. 363-5.
- Clark, R.N., 1981, The spectral reflectance of water-mineral mixtures at low temperatures: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 86, p. 3074-3086.
- Clark, R.N., 1982, Implications of using broadband photometry for compositional remote sensing of icy objects: *Icarus*, v. 49, p. 244-257.
- Croft, S.K., Lunine, J.I and Kargel, J.S., 1988, Equation of state of ammonia-water liquid: derivation and paleontological application: *Icarus*, v. 73, p. 279-293.

- Dalton Iii, J.B., Cassidy, T., Paranicas, C., Shirley, J.H., Prockter, L.M., and Kamp, L.W., 2013, Exogenic controls on sulfuric acid hydrate production at the surface of Europa: *Planetary and Space Science*, v. 77, p. 45-63.
- Dalton, J.B., Prieto-Ballesteros, O., Kargel, J.S., Jamieson, C.S., Jolivet, J., and Quinn, R., 2005, Spectral comparison of heavily hydrated salts with disrupted terrains on Europa: *Icarus*, v. 177, p. 472-490.
- Fanale, F.P., Johnson, T.V., and Matson, D.L., 1974, Io: a surface evaporite deposit?: *Science*, v. 186, p. 922-5.
- Fink, U.D., Nicolaas H.; Larson, Harold P., 1973, Infrared Spectra of the Galilean Satellites of Jupiter: *Astrophysical Journal*, v. 179, p. L155-L159.
- Greenberg, R., Geissler, P., Hoppa, G., Tufts, B.R., Durda, D.D., Pappalardo, R., Head, J.W., Greeley, R., Sullivan, R., and Carr, M.H., 1998, Tectonic Processes on Europa: Tidal Stresses, Mechanical Response, and Visible Features: *Icarus*, v. 135, p. 64-78.
- Greenberg, R., Hoppa, G.V., Tufts, B.R., Geissler, P., Riley, J., and Kadel, S., 1999, Chaos on Europa: *Icarus*, v. 141, p. 263-286.
- Han, L., and Showman, A.P., 2008, Implications of shear heating and fracture zones for ridge formation on Europa: *Geophysical Research Letters*, v. 35, p. L03202.
- Hansen, G.B., and McCord, T.B., 2008, Widespread CO<sub>2</sub> and other non-ice compounds on the anti-Jovian and trailing sides of Europa from Galileo/NIMS observations: *Geophysical Research Letters*, v. 35, p. L01202.
- Head III, J.W., Pappalardo R. T., Sullivan R., 1999, Europa: Morphological characteristics of ridges and triple bands from Galileo data (E4 and E6) and assessment of a linear diapirism model *Journal of Geophysical Research*, v. 104, p. 24223-24236.



## *Introducción*

---

- Johnson T. V., M.T.B., 1971, Spectral geometric albedo of the Galilean satellites, 0.3 to 2.5 microns: *Astrophysical Journal*, v. 169, p. 589-594.
- Kadel, S.D., Fagents, S.A., Greeley, R., Galileo SSI Team, 1998, Trough-bounding ridge pairs on Europa: Considerations for an endogenic model of formation, *Lunar and Planetary Science Conference XXIX*: Houston.
- Kargel, J.S., 1991, Brine volcanism and the interior structures of asteroids and icy satellites: *Icarus*, v. 94, p. 368-390.
- Kargel, J.S., Kaye, J.Z., Head III, J.W., Marion, G.M., Sassen, R., Crowley, J.K., Ballesteros, O.P., Grant, S.A., and Hogenboom, D.L., 2000, Europa's Crust and Ocean: Origin, Composition, and the Prospects for Life: *Icarus*, v. 148, p. 226-265.
- Kivelson, M.G., Khurana, K.K., Russell, C.T., Volwerk, M., Walker, R.J., and Zimmer, C., 2000, Galileo magnetometer measurements: a stronger case for a subsurface ocean at Europa: *Science*, v. 289, p. 1340-3.
- Kuiper G. P., M.B.M., 1961, *Planets and Satellites*, University of Chicago Press.
- Marion, G.M., 2001, Carbonate mineral solubility at low temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 1883-1896.
- Marion, G.M., 2002, A molal-based model for strong acid chemistry at low temperatures (<200 to 298 K): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, p. 2499-2516.
- Marion, G.M., Kargel, J.S., Catling, D.C., and Jakubowski, S.D., 2005, Effects of pressure on aqueous chemical equilibria at subzero temperatures with applications to Europa: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 259-274.

- McCord, T.B., Carlson, R.W., Smythe, W.D., Hansen, G.B., Clark, R.N., Hibbitts, C.A., Fanale, F.P., Granahan, J.C., Segura, M., Matson, D.L., Johnson, T.V., and Martin, P.D., 1997, Organics and Other Molecules in the Surfaces of Callisto and Ganymede: *Science*, v. 278, p. 271-275.
- McCord, T.B., Hansen, G.B., Clark, R.N., Martin, P.D., Hibbitts, C.A., Fanale, F.P., Granahan, J.C., Segura, M., Matson, D.L., Johnson, T.V., Carlson, R.W., Smythe, W.D., and Danielson, G.E., 1998a, Non-water-ice constituents in the surface material of the icy Galilean satellites from the Galileo near-infrared mapping spectrometer investigation: *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 103, p. 8603-8626.
- McCord, T.B., Hansen, G.B., Combe, J.-P., and Hayne, P., 2010, Hydrated minerals on Europa's surface: An improved look from the Galileo NIMS investigation: *Icarus*, v. 209, p. 639-650.
- McCord, T.B., Hansen, G.B., Fanale, F.P., Carlson, R.W., Matson, D.L., Johnson, T.V., Smythe, W.D., Crowley, J.K., Martin, P.D., Ocampo, A., Hibbitts, C.A., and Granahan, J.C., 1998b, Salts on Europa's surface detected by Galileo's near infrared mapping spectrometer. The NIMS Team: *Science*, v. 280, p. 1242-5.
- McCord, T.B., Hansen, G.B., Matson, D.L., Johnson, T.V., Crowley, J.K., Fanale, F.P., Carlson, R.W., Smythe, W.D., Martin, P.D., Hibbitts, C.A., Granahan, J.C., and Ocampo, A., 1999, Hydrated salt minerals on Europa's surface from the Galileo near-infrared mapping spectrometer (NIMS) investigation: *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 104, p. 11827-11851.
- Orlando, T.M., McCord, T.B., and Grieves, G.A., 2005, The chemical nature of Europa surface material and the relation to a subsurface ocean: *Icarus*, v. 177, p. 528-533.
- Pappalardo, R.T., Belton, M.J.S., Breneman, H.H., Carr, M.H., Chapman, C.R., Collins, G.C., Denk, T., Fagents, S., Geissler, P.E., Giese, B., Greeley, R., Greenberg, R., Head, J.W., Helfenstein, P., Hoppa, G., Kadel, S.D., Klaasen, K.P.,

- Klemaszewski, J.E., Magee, K., McEwen, A.S., Moore, J.M., Moore, W.B., Neukum, G., Phillips, C.B., Prockter, L.M., Schubert, G., Senske, D.A., Sullivan, R.J., Tufts, B.R., Turtle, E.P., Wagner, R., and Williams, K.K., 1999, Does Europa have a subsurface ocean? Evaluation of the geological evidence: *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 104, p. 24015-24055.
- Pilcher, C.B., Ridgway, S.T., and McCord, T.B., 1972, Galilean Satellites: Identification of Water Frost: *Science*, v. 178, p. 1087-1089.
- Prieto-Ballesteros, O., and Kargel, J.S., 2005, Thermal state and complex geology of a heterogeneous salty crust of Jupiter's satellite, Europa: *Icarus*, v. 173, p. 212-221.
- Prieto-Ballesteros, O., Kargel, J.S., Fernández-Sampedro, M., Selsis, F., Martínez, E.S., and Hogenboom, D.L., 2005, Evaluation of the possible presence of clathrate hydrates in Europa's icy shell or seafloor: *Icarus*, v. 177, p. 491-505.
- Prockter L. M., P.G.W., 2009, Morphology and evolution of Europa's ridges and bands, *in* Pappalardo R. T. , M.W.B., Khurana K. K ed., *Europa: Tucson, The University of Arizona Press*, p. 237-258.
- Prockter L. M., P.R.T., 2007, Europa, *in* McFadden L., W.P.R., Johnson T. V., ed., *Encyclopedia of the Solar System Academic Press*, p. 431-448.
- Quick, L.C., Barnouin, O.S., Prockter, L.M., and Patterson, G.W., Constraints on the detection of cryovolcanic plumes on Europa: *Planetary and Space Science*, v. 86, p. 1-9.
- Schenk, P.M., and McKinnon, W.B., 1989, Fault offsets and lateral crustal movement on Europa: Evidence for a mobile ice shell: *Icarus*, v. 79, p. 75-100.
- Schmidt, B.E., Blankenship, D.D., Patterson, G.W., and Schenk, P.M., 2011, Active formation of 'chaos terrain' over shallow subsurface water on Europa: *Nature*, v. 479, p. 502-5.

Showman, A.P., Malhotra, and Renu, 1999, The Galilean Satellites: *Science*, v. 286, p. 77-84.

Sloan, D.a.K., C, 2008, Clathrate hydrates of natural gases.

Sloan, E.D., 2003, Fundamental principles and applications of natural gas hydrates: *Nature*, v. 426, p. 353-363.

Sohl, F., Spohn, T., Breuer, D., and Nagel, K., 2002, Implications from Galileo Observations on the Interior Structure and Chemistry of the Galilean Satellites: *Icarus*, v. 157, p. 104-119.

Spencer, J.R., Tamppari, L.K., Martin, T.Z., and Travis, L.D., 1999, Temperatures on europa from galileo photopolarimeter-radiometer: nighttime thermal anomalies: *Science*, v. 284, p. 1514-6.

Zahnle, K., Schenk, P., Levison, H., and Dones, L., 2003, Cratering rates in the outer Solar System: *Icarus*, v. 163, p. 263-289.



# **Capítulo 2**

## ***Equipo experimental***

*“Mide lo que se pueda medir, y lo que no, hazlo medible”*

Galileo Galilei



### 2.1. Desde el sistema de Júpiter al laboratorio

Con el fin de caracterizar la geoquímica en el interior de los satélites de hielo del Sistema Solar y, ante la actual imposibilidad de realizar un muestreo directo, es necesario recurrir a la simulación de materiales y procesos planetarios en el laboratorio. Ésta se puede efectuar a partir de los datos físicos, geológicos y químicos de las sondas espaciales.

Para simular los procesos y materiales que hay en la corteza y en el potencial océano global de estos satélites, es necesario utilizar una instrumentación de media y alta presión que permita termostatar los sistemas químicos hasta bajas temperaturas. Para estudiar la sub-superficie de estas lunas, las celdas de acero inoxidable de gran volumen resultan ser la mejor elección, puesto que son inertes y permiten trabajar con la muestra con precisión en un rango de presiones adecuado. En el caso de que el objetivo sea estudiar los procesos que ocurren en el manto o en el núcleo de un cuerpo planetario, se recurre al uso de celdas de yunque de zafiro o diamante, que permiten alcanzar presiones mucho más altas.

La simulación planetaria no sólo está encaminada a ayudar a la interpretación de los datos tomados en misiones espaciales, sino que también es útil para seleccionar las técnicas de análisis óptimas para ser llevadas en las futuras misiones. Por ejemplo, para identificar “in situ” fases minerales hidratadas como los clatratos de gas, una técnica eficaz es la espectroscopía Raman, puesto que permite no sólo determinar los compuestos que lo forman, sino también su estado físico (sólido, líquido o gas). En el laboratorio, acoplando ventanas de zafiro a las celdas de alta presión, se pueden hacer medidas espectroscópicas durante cualquier experimento. Cabe decir que esta técnica es válida para analizar casi todo tipo de muestras inorgánicas sin dañarlas.

Dependiendo del tipo de experimento a realizar de los mencionados en el capítulo anterior, la manera de ejercer presión varía. Así, para hacer el estudio evolutivo de la salinidad y el pH de diversas salmueras a varias presiones, este parámetro se ejerce de manera hidráulica. Un compresor hidráulico (Ruska 7615, Ovredal, España) permite hacer este tipo de experimentos de manera controlada. Sin embargo, cuando se introduce en el sistema un gas, en este caso CO<sub>2</sub>, ya sea para estudiar su solubilidad o



para sintetizar clatratos de gas, la presión se ejerce conectando la cámara de alta presión a la botella (99.998 % de pureza, Praxair, EEUU) del correspondiente gas. La conexión entre las cámaras de alta presión, el compresor y la botella se realiza a través de un sistema de válvulas y de tubos de acero inoxidable de ¼” de grosor (HiP, EEUU).

### **2.2. Equipamiento**

Para llevar a cabo los experimentos se han diseñado y puesto a punto dos cámaras de alta presión, las cuales se describirán en detalle a continuación.

#### *2.1.1. Sistemas de alta presión*

- HPPEC (High Pressure Planetary Environment Chamber)

La HPPEC es una celda de diseño propio del grupo de investigación del proyecto Malta-Consolider ([www.malta-consolider.com](http://www.malta-consolider.com)) y Quimapres (<http://www.madrimasd.org/programas/web/quimapres>), en los que se ha participado. Fue construida para estudiar sistemas acuosos a alta presión. Es de acero inoxidable 304 con forma rectangular cuyas dimensiones externas son 9.3 x 9.3 x 9.6 cm. La celda tiene una capacidad de 10 cm<sup>3</sup> de muestra y cuatro puertos para implementar diferentes tipos de adaptadores y sondas en función de lo que se quiera medir. En la figura 2.1 se pueden observar los esquemas correspondientes a los cortes vertical y horizontal de la cámara. La misma cámara está duplicada en inconel para que soporte hasta 1000 MPa de presión.

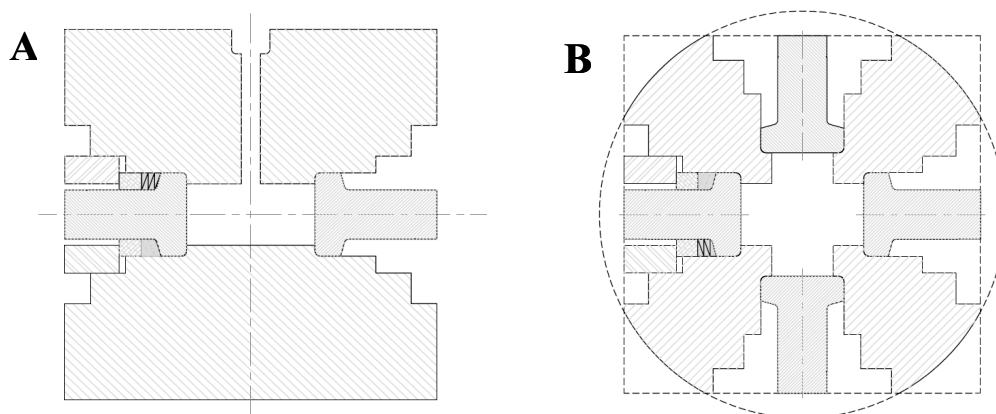


Fig. 2.1. Esquemas de los cortes vertical (A) y horizontal (B) de la HPPEC.

Para las cuatro aberturas principales de la cámara se han diseñado tres tipos de puertos: cerrados, adaptados con una ventana semicónica de zafiro, o modificados con un adaptador para poder introducir y sellar un termopar (Fig. 2.2).

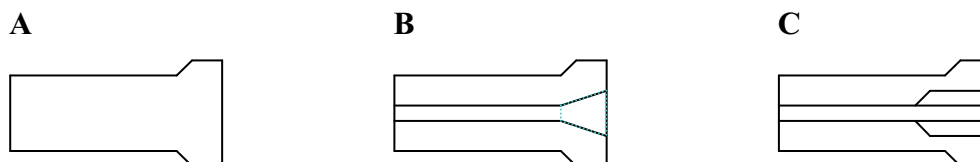


Fig. 2.2. Esquemas correspondientes de los puertos: cerrado (A), con ventana de zafiro (B) y con el adaptador para el termopar (C).

En los trabajos de esta tesis, la celda está equipada con un termopar tipo T (HiP, EEUU), un sensor de presión S10 (Wika, Alemania) y una ventana semicónica de zafiro sellada con Teflon® PTFE de 8.60 mm de longitud con unos diámetros de base 9.35 and 5.05 mm (Roditi, Reino Unido). La ventana de zafiro permite realizar medidas de espectroscopía Raman a alta presión. La máxima presión de trabajo con esta configuración está limitada por el termopar actual, el cual proporciona datos fiables hasta 150 MPa. En ausencia de termopar, la cámara soporta hasta 300 MPa de presión. La celda posee una cubierta por la que pasa un líquido refrigerante (aceite de silicona) que proviene de un criostato (Unistat 815w, Huber, Alemania) que permite termostatizarla en un rango de temperaturas de 203 K a 323 K. La precisión de los sensores de temperatura y presión es de  $\pm 0.01$  K y 0.001 MPa respectivamente. Ambos están conectados a un multímetro que permite monitorizar los datos de temperatura y presión a través de un programa de Labview, que admite seleccionar el tiempo de adquisición de datos hasta milisegundos. En la figura 2.3 se muestra un esquema de la celda conectada al compresor hidráulico y a la botella de CO<sub>2</sub>. Un sistema de válvulas aísla la celda tanto del compresor (V1) como de la botella (V2), y controla la purga del equipo (V3) (Fig. 2.3). En la misma figura también se representa el espectrómetro Raman; el láser es dirigido a través de la ventana de zafiro de la cámara para tomar medidas de la muestra “in situ”.

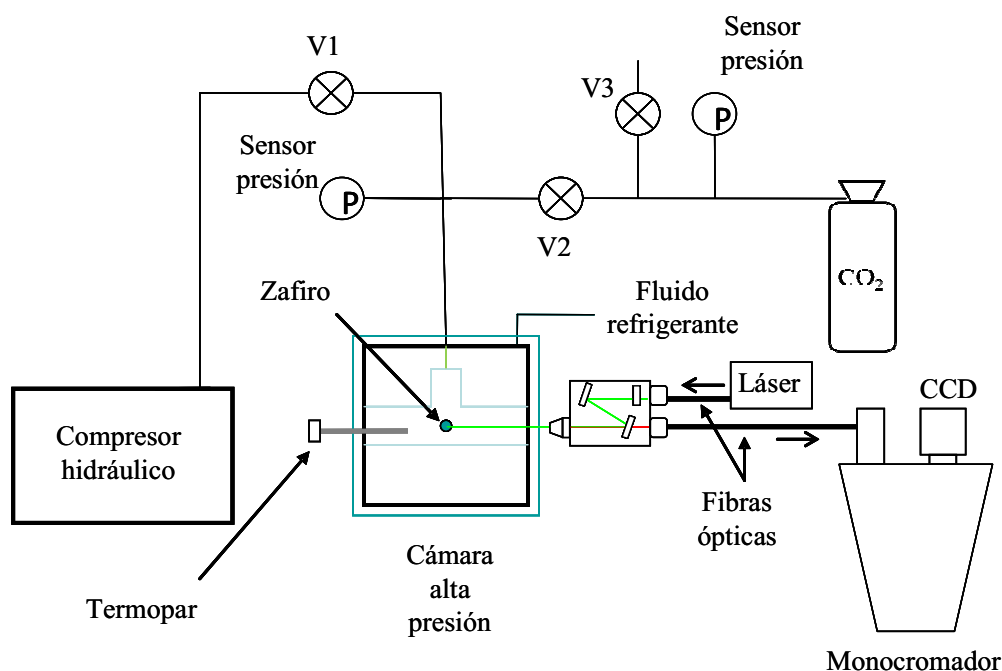


Figura 2.3. Esquema de la HPPEC conectada por un lado al compresor hidráulico y por otro lado a una botella de CO<sub>2</sub>.

### - MPPEC (Medium Pressure Planetary Environment Chamber)

La MPPEC (Fig. 2.4) es una celda de acero inoxidable 304 con forma cilíndrica, de mayor volumen que la HPPEC pero con una presión máxima de trabajo de 50 MPa. Tiene unas dimensiones de 14.8 (longitud) x 5 (diámetro externo) x 2.4 cm (diámetro interno). Tiene una capacidad máxima de 67 cm<sup>3</sup>, siendo ésta variable gracias a un pistón regulable. Dos tapones de rosca y juntas de Teflon®-bronce la cierran por los extremos. Uno de los tapones tiene una ventana de zafiro similar a la descrita para la HPPEC. Esta celda también está equipada con un termopar tipo T y un sensor de presión S10. Para termostatizarla se ha usado un tubo de goma enrollado alrededor de la misma por el que se hace pasar el líquido refrigerante (mezcla de etilenglicol-agua en diferentes proporciones según la mínima temperatura que se quiera alcanzar) desde un criostato (Circulator rf/heat adv. Progr. 15L, VWR, EEUU) cuyo rango de temperatura es 233 - 323 K. Los datos de temperatura y presión han sido monitorizados de la misma manera que para la celda anterior. El esquema de la celda conectada al compresor hidráulico y a la botella de CO<sub>2</sub> se muestra en la figura 2.5. Como en el caso de la

HPPEC, una serie de válvulas permite el aislamiento de los sistemas de presurización (V1 y V2) y la purga (V3) de la celda.

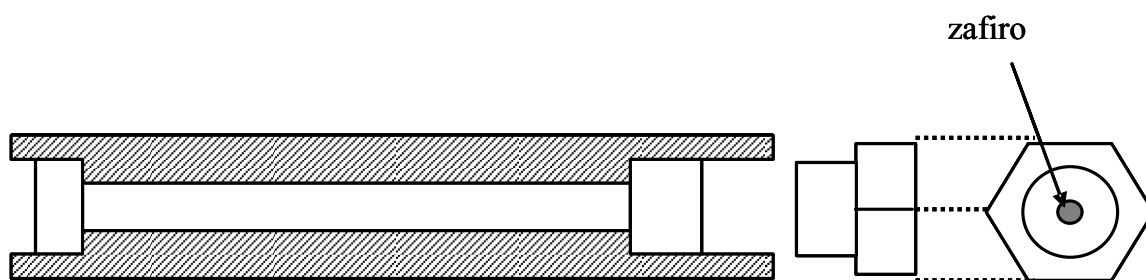


Fig. 2.4. Corte longitudinal de la MPPEC y corte transversal del tapón con rosca que lleva la ventana de zafiro.

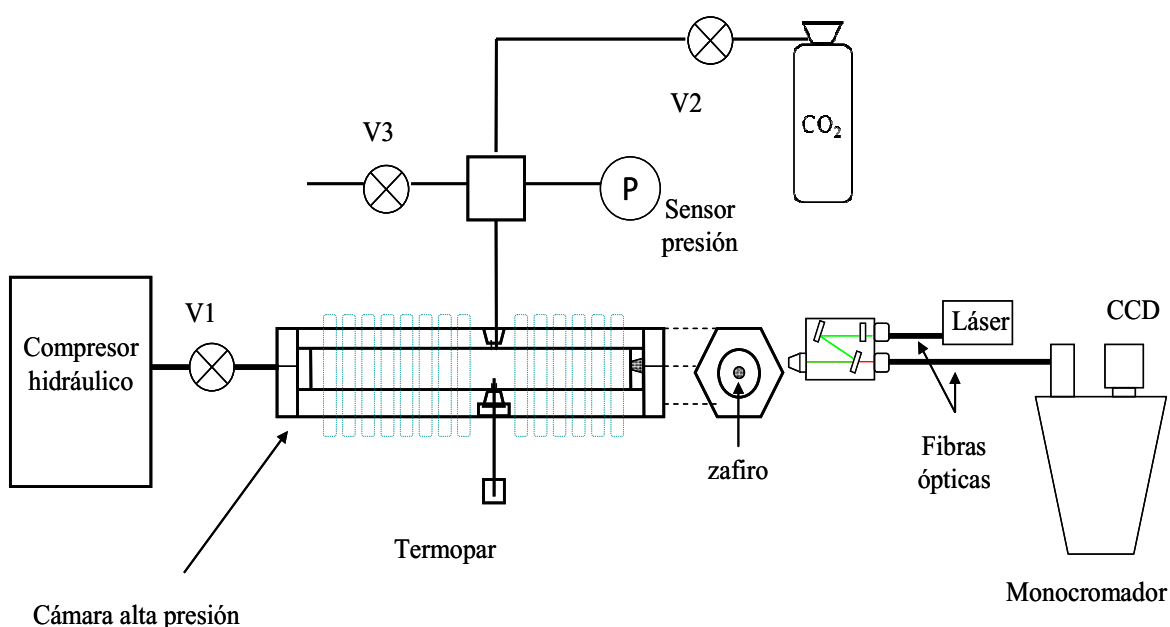


Fig. 2.5. Esquema de la MPPEC conectada por un lado al compresor hidráulico y por otro lado a una botella de CO<sub>2</sub>. Un sistema de válvulas aísla un circuito del otro. En el esquema también se muestra el espectrómetro Raman. El láser es dirigido a través de la ventana de zafiro de la cámara y se toman medidas "in situ" de la muestra.

En ambas cámaras se pueden analizar tanto fluidos como minerales. La introducción de los sistemas líquidos resulta sencilla a través del uso de jeringas, lo cual se realiza por la rendija superior donde posteriormente se acopla el sistema de tubos y los sensores de presión y temperatura. Para introducir las muestras sólidas, se abren las cámaras por uno de los puertos y a continuación se cierra.

### *2.1.2. Técnicas de análisis*

- *Espectroscopía Raman*
  - Fundamentos de la espectroscopía Raman:

La técnica Raman es una espectroscopía vibracional que sirve para la identificación y caracterización estructural de todo tipo de compuestos y procesos químicos. En comparación a otro tipo de técnicas, el Raman brinda ventajas interesantes como la conservación y mínimo uso de muestra y la rapidez en las medidas. El espectro vibracional de una muestra es único, lo que confiere a estas técnicas un elevado grado de selectividad y precisión.

En los estudios de espectroscopía Raman se hace incidir una fuente de radiación monocromática (láser) sobre la muestra, que provoca un momento dipolar eléctrico oscilante. La oscilación de la nube electrónica de cada molécula actúa como fuente de radiación dando lugar a las dispersiones Rayleigh y Raman. El 99.999 % de esta dispersión es Rayleigh, que resulta de la colisión elástica entre la radiación incidente y la muestra, en la que no existe cambio de energía y, como consecuencia, no aporta información estructural. El resto de la dispersión, Raman, tiene lugar cuando la colisión es inelástica y hay un cambio de energía entre la radiación incidente y las moléculas de la muestra, dando información de la naturaleza y del entorno de cada átomo.

Conocer el tipo de enlace entre moléculas nos permite saber el estado (gas, líquido, sólido amorfo, sólido cristalino) en el que se encuentra la materia. Los posibles cambios de energía ( $\Delta E$ ) en colisiones inelásticas se dividen en Stokes y anti-Stokes (Fig. 2.6), en función de que la frecuencia de la radiación dispersada inelásticamente ( $\nu_i$ ) sea menor o mayor que la frecuencia de la radiación incidente ( $\nu_o$ ) (Banwell, 1977). Cabe recordar que la radiación no puede ser emitida ni absorbida de forma continua, sino solamente en determinados momentos y pequeñas cantidades denominadas cuantos o fotones. La energía de un fotón y su frecuencia de vibración se relacionan a través de la constante de Plank ( $h$ ), que equivale a  $6.62 \times 10^{-34}$  J.s.

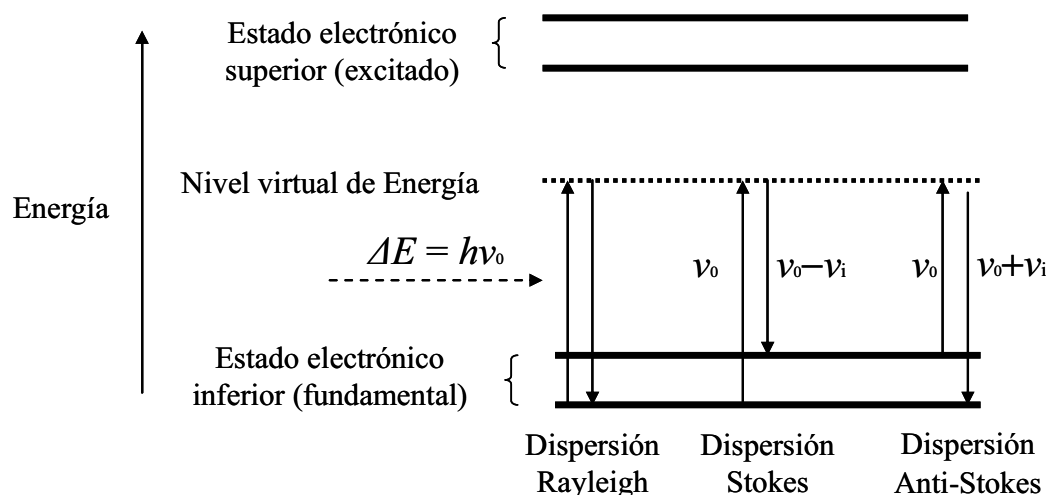


Fig. 2.6. Esquema de los tres tipos de dispersiones que ocurren cuando un haz de radiación monocromática incide sobre la muestra. La dispersión Rayleigh, sin cambios de energía asociados, y las dispersiones inelásticas Stokes y anti-Stokes (modificado de Nafie, 2001). El estado virtual es una distorsión de corta duración de la distribución electrónica provocado por el campo eléctrico de la luz incidente.

Una molécula de  $n$  átomos contiene  $3n$  grados de libertad, 3 de traslación, 3 de rotación (2 si es lineal),  $3n - 6$  de vibración ( $3n - 5$  si es lineal). Si nos centramos en los modos de vibración, las moléculas diatómicas tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Pero en moléculas poliatómicas las vibraciones pueden ser más complejas. Por ejemplo, en el caso de una molécula formada por tres átomos, éstos vibrarán de seis formas diferentes, por ejemplo tensionándose de manera simétrica y asimétrica (Fig. 2.7.A), flexionándose simétrica y asimétricamente en el plano (*scissoring* o tijereteo y *rocking* o balanceo, respectivamente) (Fig. 2.7.B), y flexionándose simétrica y asimétricamente fuera del plano (*wagging* o aleteo y *twisting* o torsión, respectivamente) (Fig. 2.7.C). De estas vibraciones, solo las que impliquen cambios de polarizabilidad de la molécula serán activas en Raman.

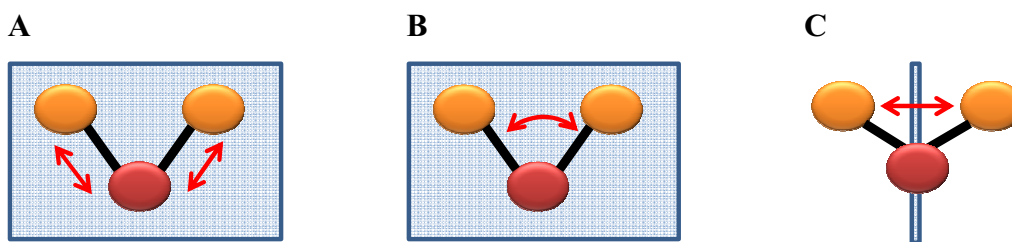


Fig. 2.7. Modos de vibración de tensión (A), de flexión en el plano (B) y de flexión fuera del plano (C).

Obedeciendo a la ley de elasticidad de Hooke (Ec. 2.1), la vibración de tensión de un enlace aparece en el espectro a una frecuencia determinada, en función de su fortaleza y la relación de masa de los átomos que lo forman (Fig. 2.8).

$$\nu = 1/2\pi c (K/\mu)^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde  $\nu$  es la frecuencia de la vibración en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$ ),  $K$  es la constante de fuerza en  $\text{dinas.cm}^{-1}$  y  $\mu$  es la masa reducida ( $\mu = m_1 \times m_2 / (m_1 + m_2)$ , siendo  $m$  la masa atómica).

$K$  aumenta al crecer el número de pares de electrones compartidos en el enlace, es decir, un enlace triple tiene mayor  $K$  que uno doble o simple. Mientras que  $\mu$  será mayor cuanto más alta sea la masa atómica de los elementos.

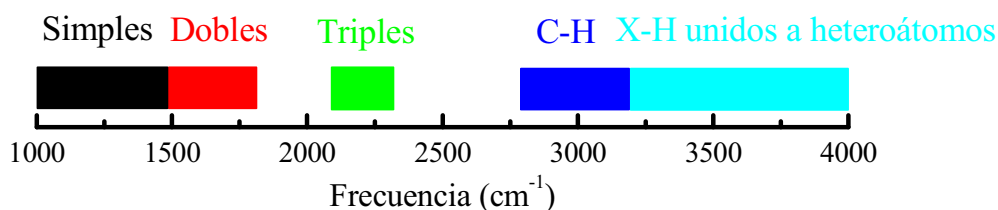


Fig. 2.8. Rango de frecuencias a las cuales aparecen en los espectros el modo de tensión de los diferentes tipos de enlace químico. Su posición en el espectro depende del tipo de enlace y de la masa de los átomos. Aquí se entiende por “heteroátomo” a cualquier átomo que no sea hidrógeno (H) o carbono (C).

### - El espectrómetro Raman:

La espectroscopía Raman ha sido el principal método de medida “in situ” utilizado para alcanzar los objetivos de esta tesis. Se ha utilizado un espectrómetro iHR550 (Horiba YobinYvon, Francia), al cual se le pueden adaptar cuatro redes de difracción de 600, 1200, 1800 y 2400 surcos/mm. El monocromador dispone de una torreta en la que se puede colocar un máximo de tres redes. Como fuente de excitación se ha utilizado un láser continuo de estado sólido Nd:YAG de 532 nm con una potencia nominal de 200 mW. Las conexiones de salida del láser y entrada al monocromador se realizan mediante fibra óptica de 50  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$  respectivamente. El espectro es detectado con una CCD (cámara charge-coupled device) de 1024 x 256 píxeles (tamaño de cada pixel 26 x 26  $\mu\text{m}$ ) refrigerada mediante disipadores a 203 K. La óptica del

espectrómetro se encuentra localizada en el cabezal cuyo esquema viene representado en la figura 2.9. La captación de los espectros se ha realizado mediante el software LabSpec versión 5.0. Para realizar el análisis se han utilizado el programa de análisis de datos Origin en sus versiones 7 y 8.

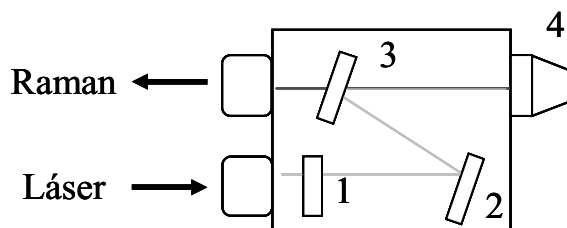


Fig. 2.9. Esquema del cabezal, sistema óptico del espectrómetro Raman. 1: filtro de interferencias, 2: espejo plano, 3: filtro Notch (para eliminar la dispersión Rayleigh), 4: lente monocromática.

- *Calorimetría diferencial de barrido simple (DSC) y modulada (MDSC)*

### - Fundamentos en DSC:

Esta técnica mide con gran precisión la diferencia en la cantidad de calor requerida para aumentar la temperatura de la muestra respecto a un material de referencia en función de la temperatura. La referencia debe tener una capacidad calorífica bien conocida en el rango de temperaturas a estudiar. Tanto la muestra como la referencia se someten a la misma temperatura a lo largo de un experimento. A lo largo de un barrido de temperaturas, si la muestra sufre una transición de fase o interviene en ciertas reacciones químicas dependientes de la temperatura, el flujo de calor suministrado para mantenerla a la misma temperatura que la referencia variará dependiendo del carácter exotérmico o endotérmico de la reacción. Así, si se representa el flujo de calor en función de la temperatura, se obtienen curvas positivas y/o negativas que corresponden a los diferentes cambios de fase que ha sufrido la muestra.

En DSC, el ascenso de la temperatura de la muestra frente al tiempo sigue una velocidad constante en los intervalos de temperatura deseados. En MDSC, sin embargo, además de la rampa lineal se sobrepone otra en la que la temperatura asciende mediante oscilaciones, siguiendo una trayectoria sinusoidal (Fig. 2.10). La velocidad de calentamiento resultante es por momentos más rápida que la velocidad lineal, y en otros



momentos, más lenta. La oscilación se puede variar a través de tres parámetros: la velocidad de calentamiento lineal, la amplitud de modulación y la frecuencia de la modulación. Como resultado de la modulación se puede obtener información adicional directa como la capacidad calorífica de la muestra.

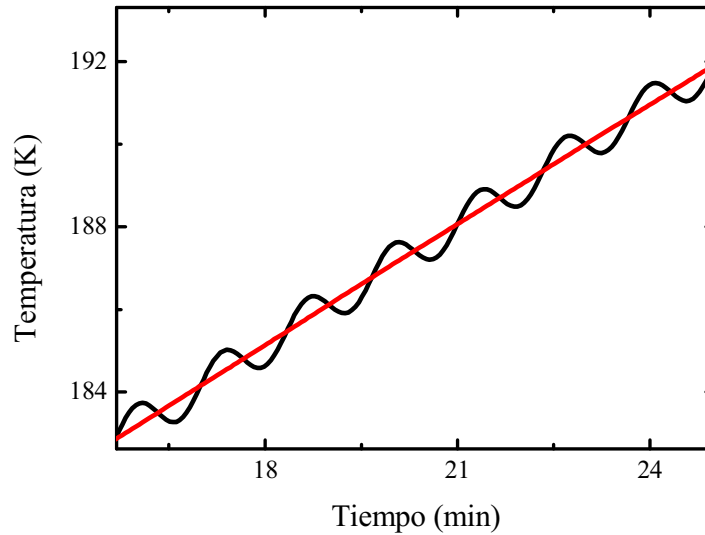


Fig. 2.10. Variación de la temperatura frente al tiempo en DSC (línea lineal roja) y en MDSC (línea sinusoidal negra) en uno de los experimentos realizados.

Así, en DSC podemos obtener datos del flujo de calor ( $dQ/dt$ ) (Ec. 2.2).

$$dQ/dt = \Delta T/R_D \quad (\text{Ec. 2.2})$$

donde  $\Delta T$  es la diferencia de temperatura entre la referencia y la muestra y  $R_D$  la resistencia térmica del disco sobre el que se depositan la referencia y la muestra (normalmente constatan).

Como ya se ha mencionado, si se desea conocer también capacidad calorífica ( $C_p$ ) de la muestra, es útil la modulación, puesto que así se puede dividir el flujo de calor en dos componentes, la dependiente de la velocidad de calentamiento ( $C_p$ ) y la dependiente solamente de la temperatura absoluta ( $f(t, T)$ ) (Ec. 2.3).

$$dQ/dt = C_p(dT/dt) + f(t, T) \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Antes de realizar cualquier experimento, es necesario calibrar dos parámetros, la línea base y la temperatura. La línea base se realiza con portamuestras planos y vacíos

de aluminio, en el rango de temperaturas en el que se vaya a realizar el barrido. A continuación, la temperatura se calibra utilizando 2 materiales de referencia; en este caso indio y agua destilada (Sarge et al., 2000).

- El calorímetro:

El DSC se utiliza como método adicional en los experimentos de fraccionamiento cristalino de criomagnas. Las medidas de flujo de calor y de capacidad calorífica se han realizado en un calorímetro TA Instruments 2920 DSC con un accesorio para baja temperatura y la posibilidad de modular la señal de calentamiento.

### **Referencias**

Banwell, C.N., 1977, Fundamentos de espectroscopía molecular.

Nafie, L.A., 2001, Handbook of Raman Spectroscopy, *in* Lewis, I.R.a.E., H. G. M. , ed., Marcel Dekker A. G.

Sarge, S.M., Höhne, G.W.H., Cammenga, H.K., Eysel, W., and Gmelin, E., 2000, Temperature, heat and heat flow rate calibration of scanning calorimeters in the cooling mode: *Thermochimica Acta*, v. 361, p. 1-20.



# **Capítulo 3**

## ***Diferenciación de criomagmas acuosos***

*“Creo que en la discusión de los problemas naturales, deberíamos comenzar no con las escrituras, sino con experimentos y demostraciones”*

Galileo Galilei



### 3.1. Introducción:

Cuando un magma asciende hacia la superficie de un planeta, en su camino se enfría y puede evolucionar, cambiando de composición química. Sabemos que en la Tierra esto ocurre principalmente debido a tres procesos: a) precipitación fraccionada de minerales, b) asimilación de la corteza por fusión parcial de ésta al entrar en contacto con el fluido más caliente y c) procesos de mezcla con otros magmas (Bowen, 1922; Turner y Campbell, 1986). En el primer caso tiene lugar una cristalización mineral gradual, en función del punto de cristalización de cada fase. La precipitación de un mineral retira elementos químicos del fluido, cambiando éste de composición. Así, en los magmas silicatados de la Tierra el magma inicial silicatado básico, rico en Mg y Fe, se convierte en sus últimos estadios evolutivos en un magma más ácido formado fundamentalmente por SiO<sub>2</sub>. En Europa, en lugar de magmas silicatados, se pueden generar criomagmas acuosos, es decir, fluidos que se forman por la fusión a baja temperatura de sólidos cristalinos, principalmente hielos.

Podemos asumir que los procesos de evolución de criomagmas son similares a los que conocemos que ocurren en los magmas terrestres, pero la mineralogía formada será completamente diferente. Comparando de una manera abstracta los dos sistemas químicos (acuoso y silicatado), la concentración de H<sub>2</sub>O en el caso del criomagma equivale a la cantidad de SiO<sub>2</sub> de un magma en un planeta rocoso (Fig. 3.1.1).

El estudio de la evolución de los criomagmas resulta muy útil para aproximarnos al conocimiento de los ambientes acuosos del interior de Europa. A partir de una asociación mineral final detectada en superficie (como la de los materiales oscuros ricos en sales comentados en la Introducción) se puede llegar a reconocer la química del criomagma original del que se formaron. Tal y como se ha establecido, los datos de las misiones nos proporcionan una composición aproximada de las zonas oscuras de la superficie y con ellas hemos trabajado. Uno de los objetivos principales de las futuras misiones es determinar en detalle la paragénesis de los materiales de la superficie.

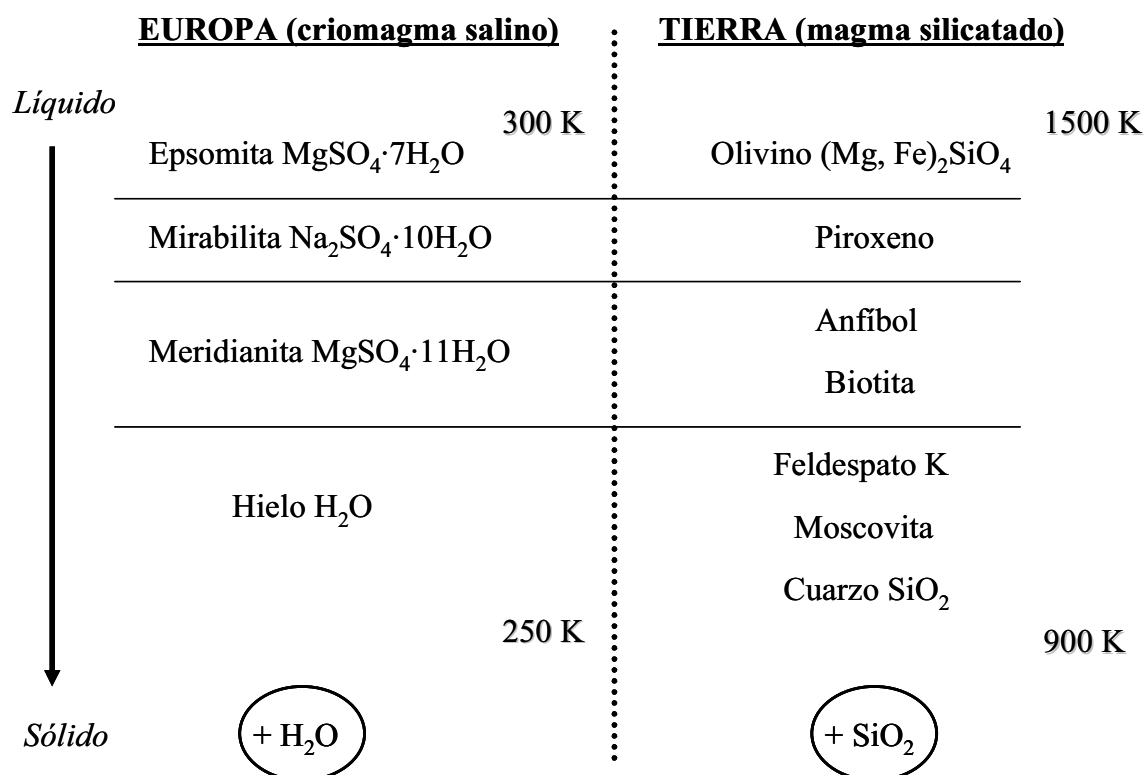


Fig. 3.1.1. Comparación de la serie de cristalización en un criomagma acuoso respecto a un magma silicatado. Mientras que en la Tierra los minerales se van enriqueciendo en  $\text{SiO}_2$  con el enfriamiento del fluido, en Europa los minerales precipitados cada vez poseen más moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en su estructura.

Existen pocos modelos en la literatura científica que traten la evolución composicional de Europa debido a la escasez de datos relacionados con la mineralogía y la geoquímica del interior. No obstante, para la realización de este trabajo se parte de tres posibles sistemas químicos para los fluidos que pueden existir en el interior de Europa: neutro, básico y ácido (Kargel, 1991; Kargel et al., 2000; Marion, 2001; Marion, 2002; Marion et al., 2005). La evolución cristalina de cada uno de ellos da lugar a diferentes paragénesis minerales que, tendrían que explicar lo que encontramos en la superficie. A continuación se argumenta la posible química y origen de los componentes de cada sistema:

- Sistema acuoso neutro:  $\text{MgSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$

Según el modelo de Kargel (1991), la alteración acuosa a baja temperatura del material condritico carbonáceo que forma la fracción de roca original del satélite (ver

Introducción) da lugar a una salmuera neutra, enriquecida principalmente en sulfato de magnesio.

- Sistema acuoso básico:  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

El lixiviado de este tipo de condritas también es rico en carbonatos. Los carbonatos podrán formar parte del fluido criomagmático que llega a superficie o precipitar en el océano dependiendo de las condiciones físico-químicas del sistema acuoso. El  $\text{CO}_2$  reacciona con el  $\text{H}_2\text{O}$  formando ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). A 0.1 MPa y 300 K, si el pH es mayor de 8, el ácido se disocia en bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y la reacción de estos aniones con los cationes que haya en la disolución es favorable para precipitar (Langmuir, 1971; Millero y Pierrot, 1998). No obstante, el natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) es uno de los minerales candidatos que pueden estar presentes en las áreas oscuras de Europa. El equilibrio de este sistema acuoso es muy sensible al pH, por lo que la presencia de los carbonatos en los modelos determinará el ajuste de algunas constantes físico-químicas interesantes para la Astrobiología.

- Sistema acuoso ácido:  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  o  $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Hay varias hipótesis diferentes que intentan explicar el origen del ácido sulfúrico en la superficie de Europa. La hipótesis endógena defiende que el ácido, como el resto de sulfatos, proviene de la diferenciación parcial y desgasificación del manto silicatado rico en azufre (Kargel et al., 2001). Sin embargo, otros autores proponen un origen secundario y exógeno del ácido, siendo éste el producto de la fuerte radiación de materiales ricos en azufre procedentes del interior, puesto que se correlacionan con las zonas oscuras del hemisferio que sufre la radiación más intensa (Carlson et al., 1999). Pasek y Greenberg (2012) han propuesto otra vía para la explicar el estado de oxidación del azufre y la formación de este ácido. Dichos autores postulan que los oxidantes formados en la superficie debido a la fuerte radiación que ésta recibe (principalmente  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), pueden migrar hasta el océano, donde reaccionan con sulfuros hidrotermales del fondo oceánico, formando el ácido sulfúrico. Esta migración se supedita a la producción radiolítica en superficie y a procesos geológicos adecuados que provoquen que la capa rica en oxidantes entre en contacto con el océano (Greenberg, 2010).



### **3.2. Materiales y métodos:**

La precipitación fraccionada de los tres sistemas mencionados se lleva a cabo en esta tesis en condiciones de 0.1 y 30 MPa, simulando el proceso a dos profundidades bien diferenciadas. Si se asume que la corteza de Europa tiene un espesor de 20 Km, compuesta fundamentalmente por hielo de agua, el sistema acuoso a 0.1 MPa de presión criostática se encuentra a una profundidad menor de 100 m, es decir cerca de la superficie, mientras que una presión de 30 MPa se corresponde con una profundidad de aproximadamente 24 Km, es decir, ya en el océano. El rango de temperatura de esta hipotética corteza oscilaría entre los 100 K (Spencer et al., 1999) y el punto eutéctico de cada sistema, desde la superficie hasta la base (Marion et al., 2005). En cualquier caso, el gradiente térmico de la corteza es función del calor interno, así como de las propiedades mecánicas y térmicas del hielo y de los contaminantes que incluya (Prieto-Ballesteros y Kargel, 2005).

Para determinar las fases minerales obtenidas durante la diferenciación, los espectros Raman obtenidos se comparan con los resultados mostrados en los estudios de Genceli et al. (2007) y Hamilton y Menzies (2010). Además, la predicción de los minerales que se forman durante cada precipitación se sigue con los correspondientes diagramas de fases de cada sistema. El diagrama de fases del sistema neutro ha sido estudiado por Fitch (1970); en el caso de la salmuera básica se hace uso del diagrama de fases de Vard y William-Jones (1993); y la precipitación fraccionada de las salmueras ácidas se hace teniendo en cuenta las simulaciones teóricas previas realizadas por Marion (2002) (Fig. 3.2.1).

Los reactivos usados en la preparación de las disoluciones acuosas para realizar tanto las calibraciones como los experimentos son epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99.5\%$  de pureza, Sigma-Aldrich, US), sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \geq 99.5\%$  de pureza, Sigma-Aldrich, US), natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \geq 99.5\%$  de pureza, Sigma-Aldrich, US), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 95\%$  de pureza, VWR, US) y agua mili-Q, con TOC menor de 5-10 ppb y resistividad mayor de 18 M $\Omega$  cm.

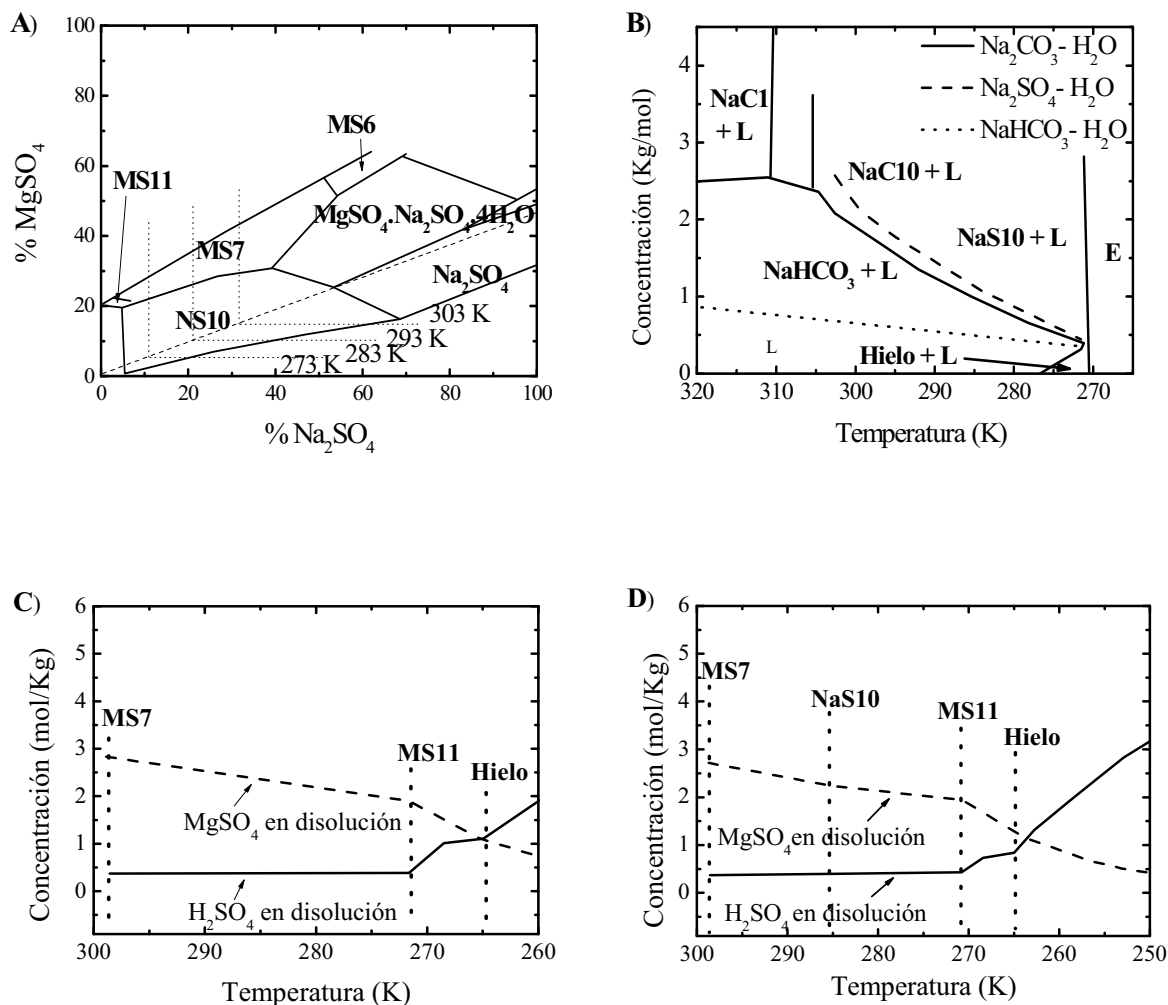


Fig. 3.2.1. Diagramas de fase teóricos modificados de Fitch (1970) (A), Vard y William-Jones (1993) (B) y Marion (2002) (C y D). MS6: hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), MS7: epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), MS11: meridianita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ), NaS10: mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), NaCl: termonatrita ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ), NaClO: natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), E: composición eutéctica, L: disolución acuosa, Hielo: hielo de agua.

En los experimentos a 0.1 MPa, las disoluciones se introducen en matraces de fondo redondo, tapados con un septum y equipados con un termopar, y se sumergen en el baño criostático. A 30 MPa las precipitaciones se llevan a cabo en la MPPEC. La concentración molal (m) inicial de las disoluciones supersaturadas coincide con la de las simulaciones propuestas en trabajos teóricos anteriores, de manera que se puedan comparar los resultados (Marion, 2001; Marion, 2002; Marion et al., 2005) (Tabla 3.2.1). Las soluciones se preparan calentando y agitando las disoluciones a 323 K hasta la completa disolución de las sales. El procedimiento consiste en bajar la temperatura 5 K cada 24 horas. En cada bajada de temperatura se toma un espectro Raman del

sobrenadante. El sistema se enfría hasta que las disoluciones quedan completamente cristalizadas.

<b>Salmuera</b>	<b>MgSO<sub>4</sub></b> <b>(mol/Kg H<sub>2</sub>O)</b>	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> <b>(mol/Kg H<sub>2</sub>O)</b>	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> <b>(mol/Kg H<sub>2</sub>O)</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> <b>(mol/Kg H<sub>2</sub>O)</b>
<b>Neutra</b>	2.93	1.63		
<b>Básica</b>		0.70	4.50	
<b>Ácida 3</b>	3.82			0.26
<b>Ácida 4</b>	2.87	0.81		0.26

Tabla 3.2.1. Concentraciones molales de los compuestos utilizados para preparar cada una de las disoluciones acuosas desde las que se realiza la precipitación fraccionada.

Para poder llevar a cabo el estudio Raman cuantitativo de la evolución de los distintos sistemas es necesario realizar las respectivas rectas de calibración. Estas se hacen a partir de las disoluciones acuosas de cada componente, es decir, de MgSO<sub>4</sub> (Fig. 3.2.2), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Fig. 3.2.3) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. 3.2.4). Todos estos espectros se normalizan desde el punto isobéptico del agua líquida localizado a 3468 cm<sup>-1</sup> (Walrafen et al., 1986), tal y como está descrito en el Anexo C.

En cuanto al MgSO<sub>4</sub>, se preparan cuatro disoluciones de concentración 0.43, 1.36, 2.64 y 4.75 mol/Kg. El pico a 983 cm<sup>-1</sup> se ajusta a una curva Lorentziana con un factor de correlación mayor de 0.99. La relación entre la concentración y el área del pico resulta en la siguiente ecuación de segundo orden:

$$C = 0.0428 + (0.02924 * A) + (0.00401 * A^2) \quad (\text{Ec. 3.2.1})$$

Para hacer el calibrado del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se preparan siete disoluciones de concentración 0.10, 1.05, 1.52, 3.06, 4.91, 6.84 y 9.69 mol/Kg. El pico a 1063 cm<sup>-1</sup> se ajusta a una curva Gaussiana con un factor de correlación mayor de 0.99. Los valores obtenidos de las áreas se relacionan con los valores de concentración mediante la siguiente ecuación de segundo orden:

$$C = 0.06554 + (1.67341 * A) + (24.67247 * A^2) \quad (\text{Ec. 3.2.2})$$

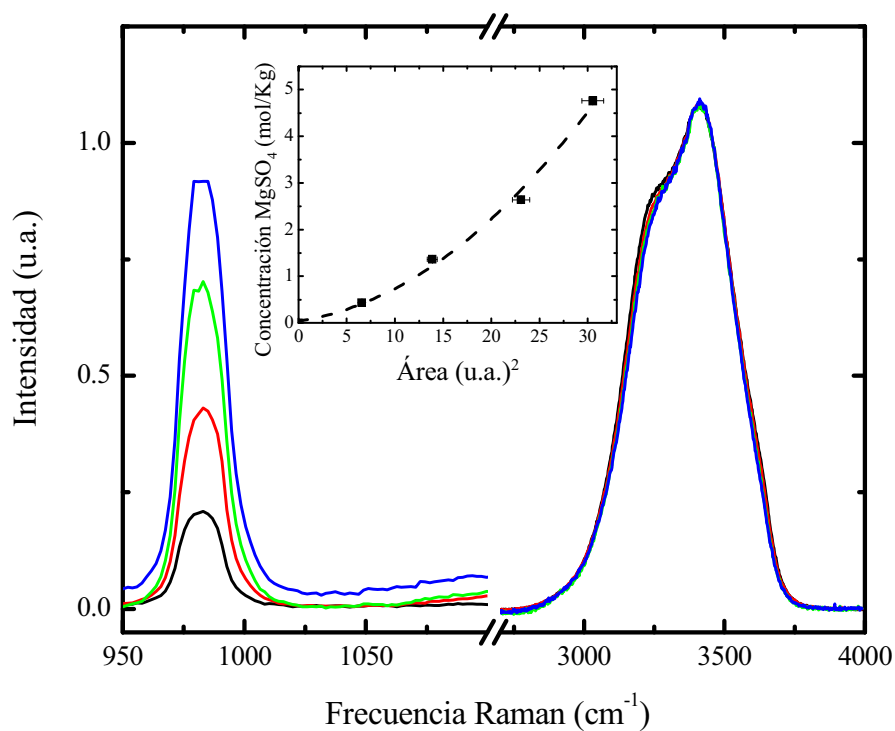


Fig. 3.2.2. Espectros de cuatro disoluciones acuosas de  $\text{MgSO}_4$  y recta de calibración obtenida (gráfico insertado). El color de la línea de cada espectro se corresponde con cada una de las concentraciones indicadas en el texto.

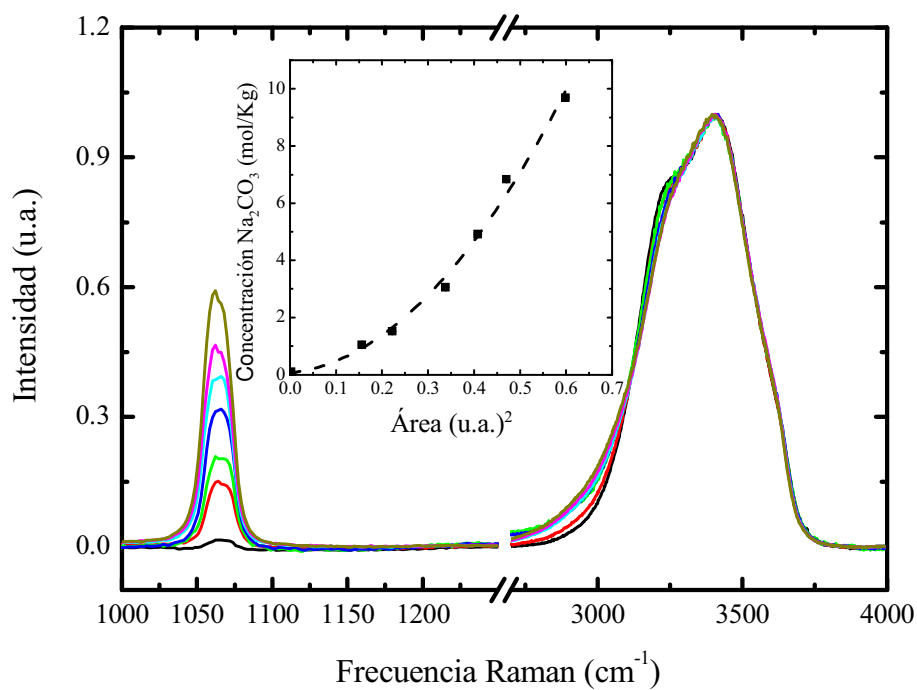


Fig. 3.2.3. Espectros de siete disoluciones acuosas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y recta de calibración obtenida (gráfico insertado). El color de la línea de cada espectro se corresponde con cada una de las concentraciones indicadas en el texto.

Para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se hacen cinco disoluciones acuosas de concentración 0.18, 0.53, 1.40, 2.10 y 3.28 mol/Kg. Las tres contribuciones se ajustan a una curva triple Lorentziana con un factor de correlación mayor de 0.98. Para medir la concentración del ácido durante los experimentos de precipitación se escoge la especie  $\text{HSO}_4^-$  (acuoso) que aparece a mayor frecuencia, obteniéndose una relación lineal entre el área del pico y la concentración:

$$C = 0.09213 * A \quad (\text{Ec. 3.2.3})$$

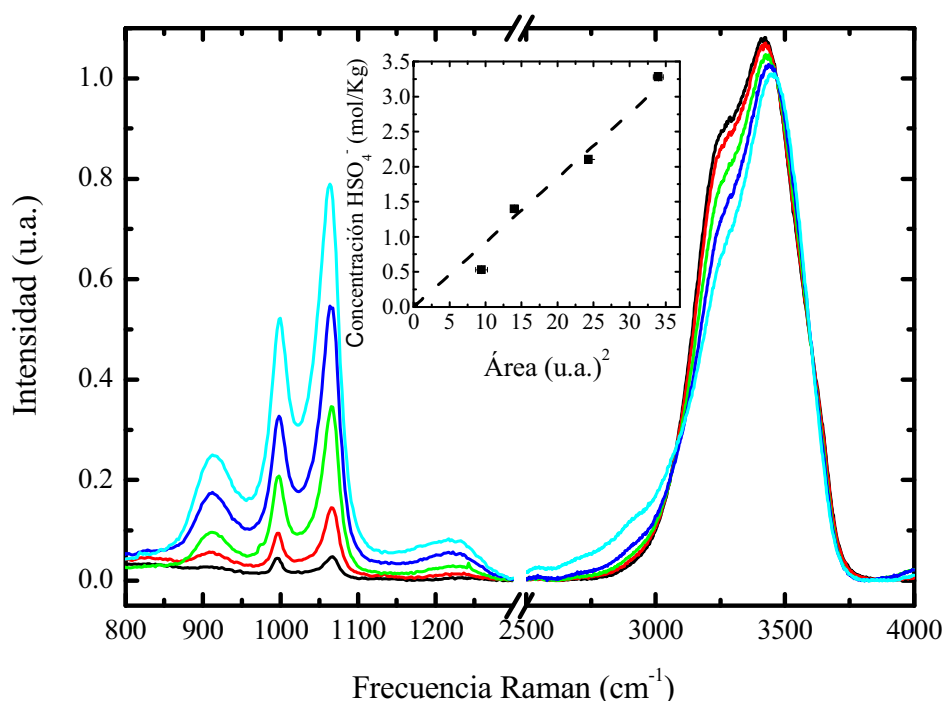


Fig. 3.2.4. Espectros de cinco disoluciones acuosas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y recta de calibración obtenida (gráfico insertado). El color de la línea de cada espectro se corresponde con cada una de las concentraciones indicadas en el texto.

Las curvas de calibración obtenidas se emplean para el cálculo de la concentración tanto de los experimentos a 0.1 MPa como a 30 MPa, tras comprobar que la señal Raman no varía a 30 MPa (ver Anexo C, figs. C7.B, C8.B, C9.B).

Antes de hacer los experimentos, es necesario realizar un estudio cinético para poder conocer el tiempo de estabilización de precipitación de cada mineral, es decir, el

tiempo que tardan las concentraciones de los respectivos iones en mantenerse constantes tras bajar la temperatura. En la figura 3.2.5 se puede ver la variación de la concentración de los iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) frente al tiempo en el intervalo de temperatura de 290 K a 278 K durante una de las precipitaciones fraccionadas de la salmuera básica a 30 MPa. La estabilización de la concentración de ambos iones tarda 10 horas. Se realiza el mismo estudio con las otras salmueras, obteniendo el mismo resultado. Como medida de precaución, y para asegurarnos de que las medidas se realizan en el equilibrio, se decide dejar un tiempo de estabilización de 24 horas entre cada descenso de temperatura en los experimentos.

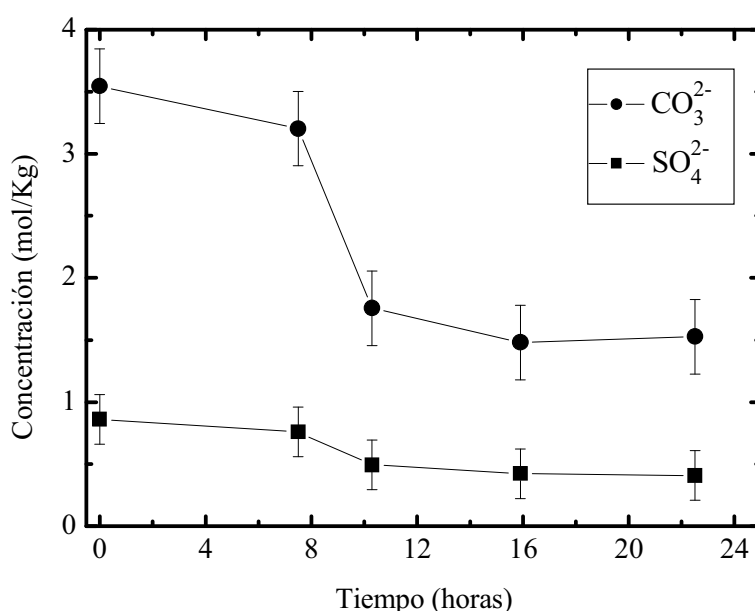


Fig. 3.2.5. Concentraciones de sulfato y carbonato frente al tiempo en una bajada de temperatura (290 K-278 K) de la salmuera alcalina a 30 MPa.

Finalmente, para las salmueras básicas y ácidas se calcula la variación del pH durante la evolución a partir de las concentraciones de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  (su hidrólisis produce iones  $\text{OH}^-$ ) y  $\text{HSO}_4^-$  respectivamente.

Para el análisis mediante DSC se usan las mismas muestras de fluidos, las cuales se encapsulan en portamuestras de aluminio. El procedimiento aquí es al contrario, primero se sobreenfría con nitrógeno líquido y luego se sube la temperatura según una rampa programada.

### **3.3. Resultados:**

#### *3.3.1. Espectroscopía Raman*

Con respecto al comportamiento de los aniones en el caso del sistema neutro ( $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ), se puede ver de manera general el descenso en la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  con la temperatura (Fig. 3.3.1).

Un comportamiento similar se aprecia para el sistema básico ( $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ) para los dos iones, el  $\text{SO}_4^{2-}$  y el  $\text{CO}_3^{2-}$  (Fig. 3.3.2).

En el caso de las salmueras ácidas ( $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  y  $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ) tienen lugar dos sucesos: a) primero se observa la caída en la concentración del  $\text{SO}_4^{2-}$  tal y como ocurre con los otros sistemas y, b) en el último paso del enfriamiento, tras la precipitación del hielo, el ion  $\text{HSO}_4^-$  aumenta su concentración en el sobrenadante. Cuando la disolución acuosa contiene solamente  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la concentración del ion  $\text{HSO}_4^-$  disminuye con el descenso de temperatura (ver Anexo C, fig. C9.A), mientras que el enfriamiento de una disolución acuosa de  $\text{MgSO}_4$  en ningún momento produce  $\text{HSO}_4^-$  (Anexo C, fig. C7.A). Debido a este fenómeno, se puede concluir que el ion  $\text{HSO}_4^-$  observado al final de la precipitación se debe a la concentración del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el sobrenadante (Figs. 3.3.3 y 3.3.4).

Los sólidos obtenidos en la precipitación de la salmuera ácida (Fig. 3.3.5) son: A) epsomita ( $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), B) mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) y C) meridianita ( $\text{MgSO}_4\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ). Para tomar los espectros, a 0.1 MPa, el matraz se retira del baño en el menor tiempo posible para evitar la desestabilización de los minerales formados a baja temperatura; los espectros son tomados directamente del matraz en un corto tiempo de adquisición. Debido a esto, la calidad de los espectros no es la deseada; no obstante, nos sirven para confirmar la formación de las tres fases sólidas predichas teóricamente por el modelo teórico. A 30 MPa no es posible obtener los espectros de las fases sólidas puesto que la ventana de zafiro de la MPPEC está situada a media altura y los minerales, cuando se forman, se hunden al fondo de la cámara.

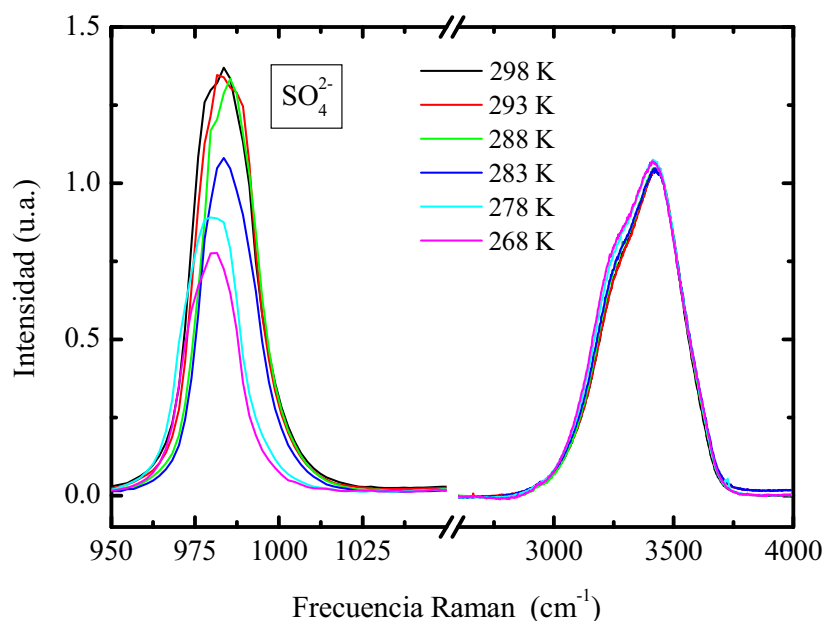


Fig. 3.3.1. Espectros Raman del sobrenadante de la salmuera neutra durante su precipitación fraccionada. El pico a  $983 \text{ cm}^{-1}$  se corresponde con la señal del ion sulfato. Las interacciones del agua son apreciables en el modo de tensión simétrica O-H ( $2700\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Los espectros han sido normalizados desde el punto isobéptico del agua ( $3468 \text{ cm}^{-1}$ ).

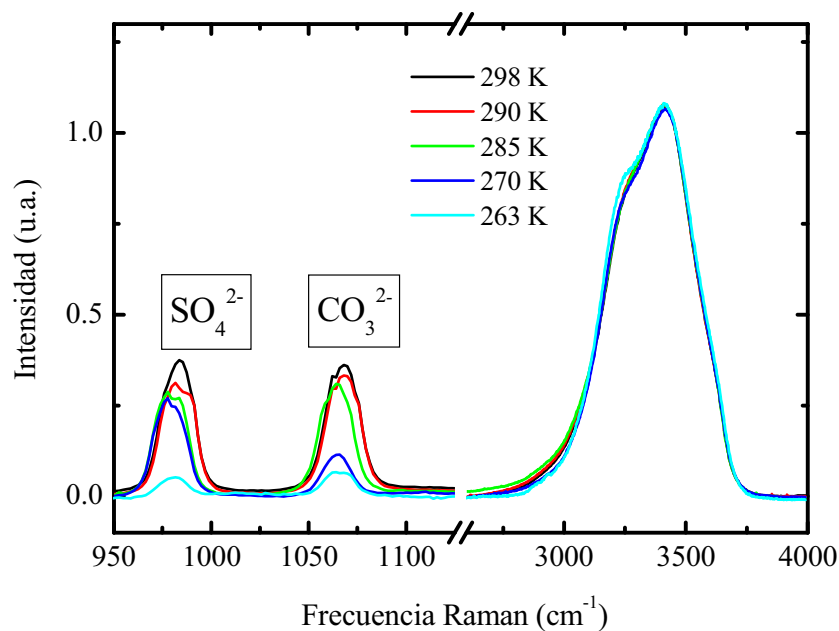


Fig. 3.3.2. Espectros Raman del sobrenadante de la salmuera básica durante la precipitación fraccionada. Los picos a  $983 \text{ cm}^{-1}$  y a  $1063 \text{ cm}^{-1}$  se corresponden con las señales de los iones sulfato y carbonato respectivamente. Las interacciones del agua son apreciables en el modo de tensión simétrica O-H ( $2700\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Los espectros han sido normalizados desde el punto isobéptico del agua ( $3468 \text{ cm}^{-1}$ ).



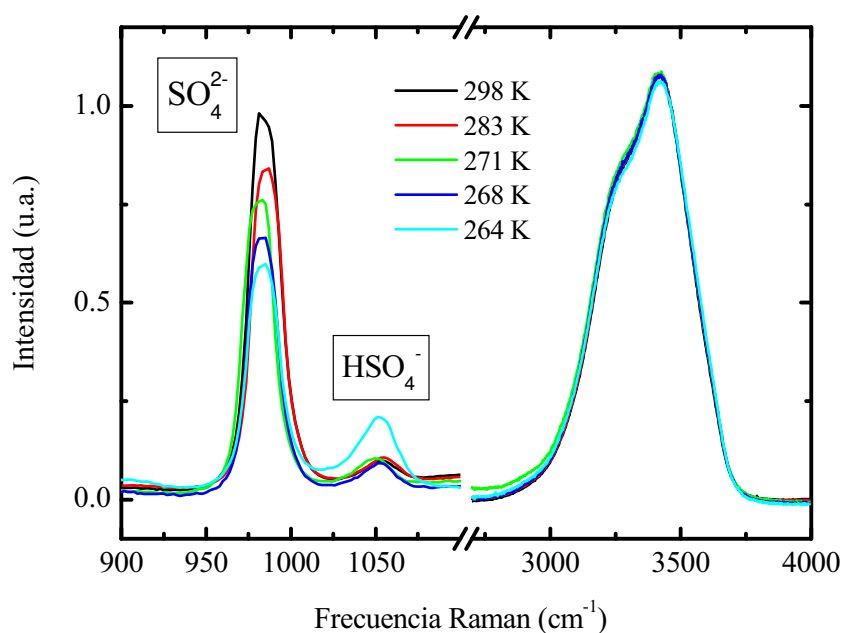


Fig. 3.3.3. Espectros Raman del sobrenadante de la salmuera ácida ternaria durante la precipitación fraccionada. Los picos a 983  $\text{cm}^{-1}$  y a 1049  $\text{cm}^{-1}$  se corresponden con las señales de los iones sulfato y bisulfato respectivamente. Las interacciones del agua son apreciables en el modo de tensión simétrica O-H (2700-4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Los espectros han sido normalizados desde el punto isobéptico de la banda de tensión simétrica del agua (3468  $\text{cm}^{-1}$ ).

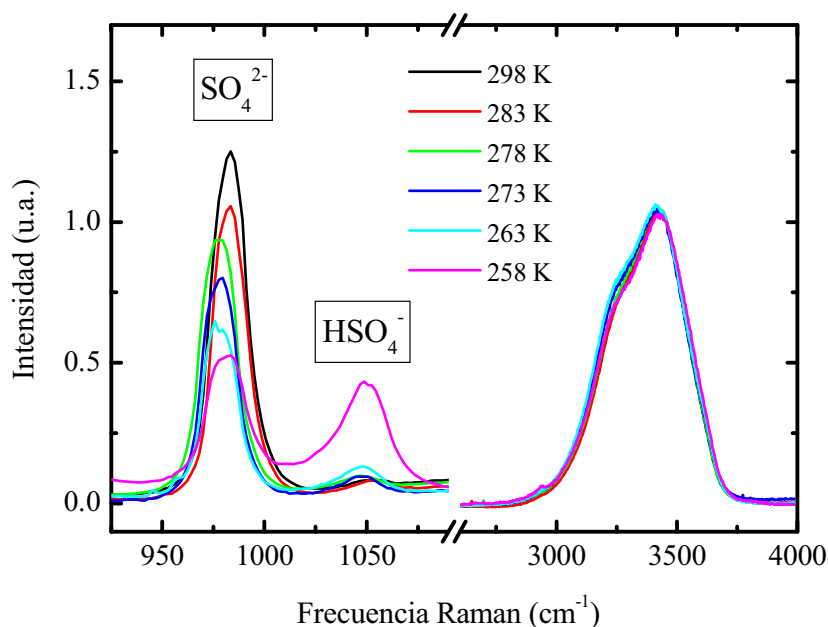


Fig. 3.3.4. Espectros Raman del sobrenadante de la salmuera ácida cuaternaria durante la precipitación fraccionada. Los picos a 983  $\text{cm}^{-1}$  y a 1049  $\text{cm}^{-1}$  se corresponden con las señales de los iones sulfato y bisulfato respectivamente. Las interacciones del agua son apreciables en el modo de tensión simétrica O-H (2700-4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Los espectros han sido normalizados desde el punto isobéptico de la banda de tensión simétrica del agua (3468  $\text{cm}^{-1}$ ).

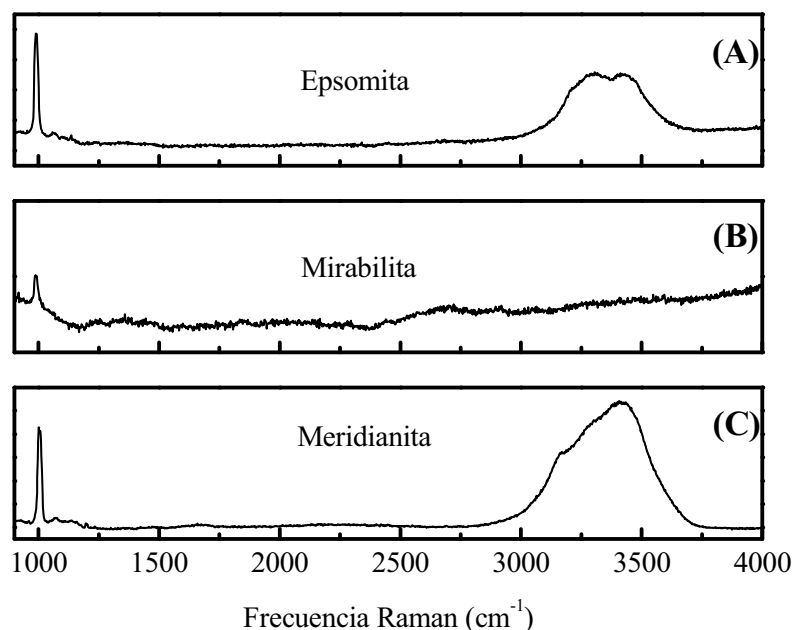


Fig. 3.3.5. Espectros Raman de los espectros obtenidos en la precipitación fraccionada de la salmuera ácida cuaternaria: a) epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), b) mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) y c) meridianita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ).

Se ha comprobado que los resultados experimentales tienen buena reproducibilidad (Figs. 3.3.6, 3.3.7, 3.3.8 y 3.3.9).

La concentración del ion  $\text{SO}_4^{2-}$  disminuye cuando la salmuera neutra ( $\text{MgSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ ) se enfría (Fig. 3.3.6). Puesto que la concentración inicial en porcentaje peso/peso (% p/p) de cada sal en la disolución es 35.2 de  $\text{MgSO}_4$  (2.93 molal) y 23.1 de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1.63 molal), a 300 K, el sistema se encuentra inicialmente en la zona de estabilidad de la epsomita. Por lo tanto, la disminución en la concentración de sulfato en el sobrenadante al principio se debe a la precipitación del mineral mencionado. Justo por debajo de 285 K, una inflexión en la curva indica que la mirabilita se empieza a formar. Alrededor de 270 K, la epsomita, situada por debajo de la capa de mirabilita, se transforma en meridianita. El punto eutéctico se alcanza a 267 K.

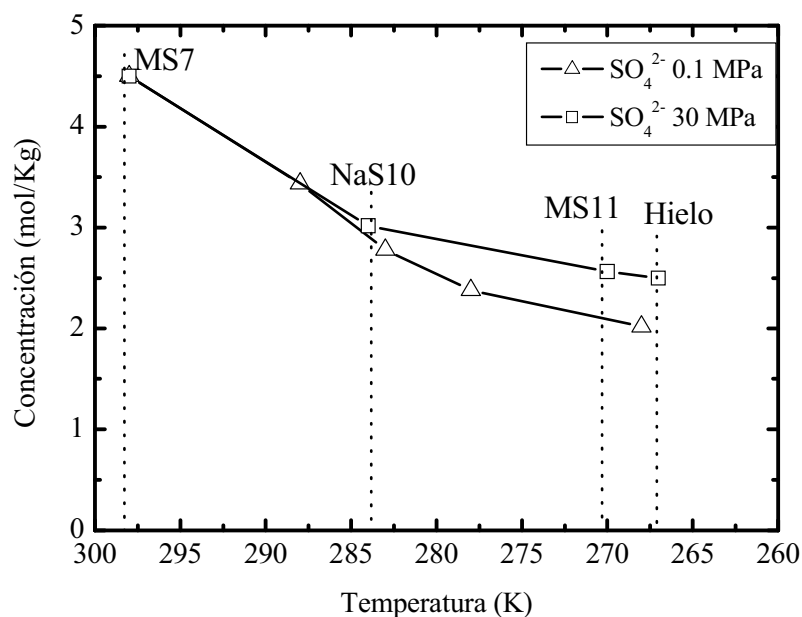


Fig. 3.3.6. Concentración de sulfato frente a la temperatura de los experimentos a 1 y 30 MPa para la salmuera neutra; MS7: epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), NaS10: mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), MS11: meridianita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ).

La precipitación fraccionada de la salmuera alcalina ( $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ) a 1 y 30 MPa se muestra en la figura 3.3.7.A. El descenso en concentración del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  desde 300 K se debe a la cristalización de natron. A partir de 290 K la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  empieza a disminuir debido a la precipitación de mirabilita. El hielo comienza a formarse a 270 K y el eutéctico se alcanza a 262 K, con la co-existencia de los dos minerales mencionados con el hielo.

El pH se calcula a partir de la concentración de iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), resultado de la hidrólisis del ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Como se puede ver en la figura 3.3.7.B, el pH va disminuyendo durante el enfriamiento debido a la precipitación del natron. Justo antes de alcanzar el eutéctico es 9.46 y 10.00 a 0.1 MPa y 30 MPa respectivamente.

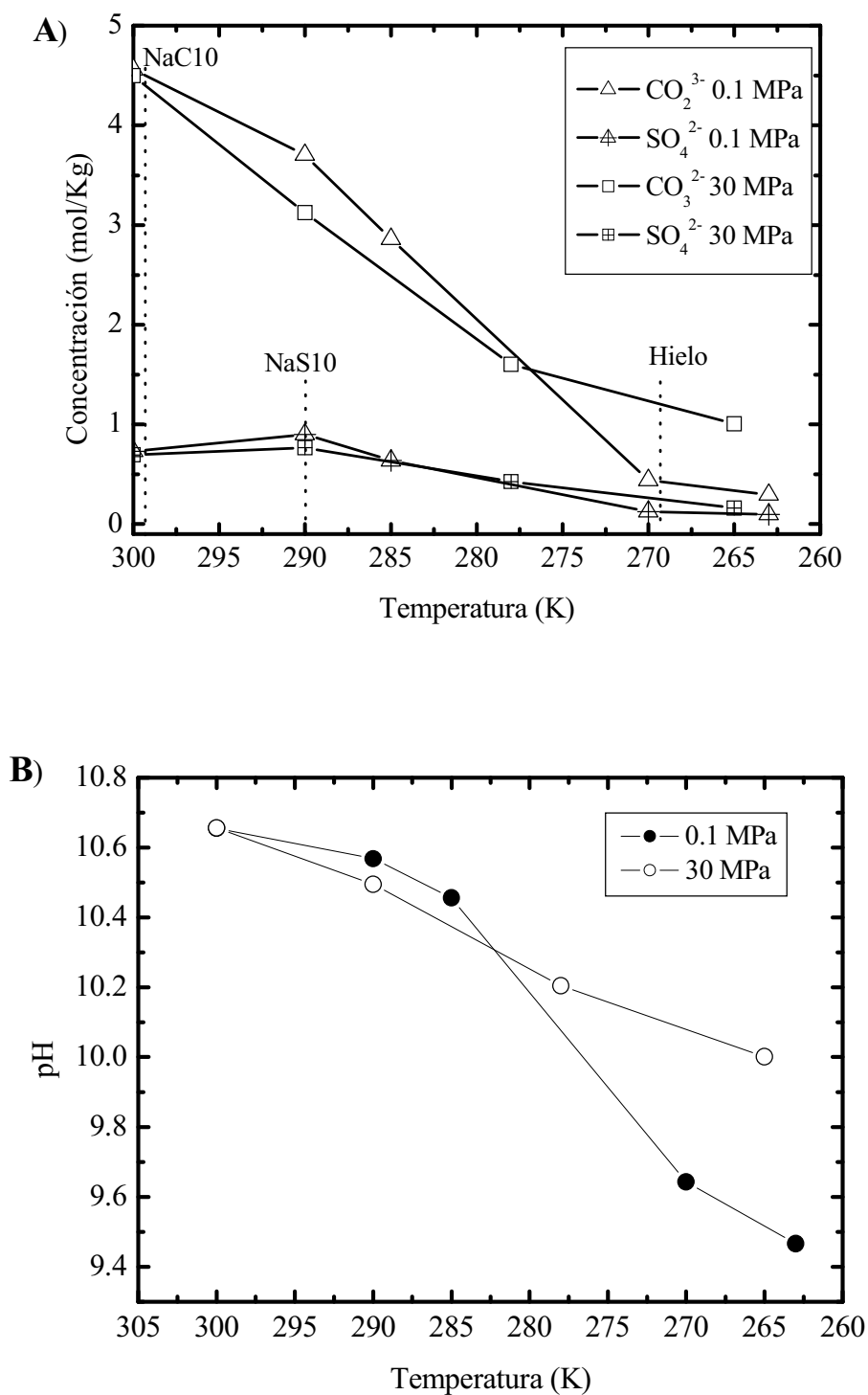


Fig.3.3.7. A) Variación de la concentración de carbonato y sulfato frente a la temperatura durante los experimentos a 0.1 y 30 MPa para la salmuera alcalina; NaC10: natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), NaS10: mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), E: composición eutéctica. B) Descenso del pH durante el enfriamiento de la salmuera alcalina a 0.1 y 30 MPa debido a la precipitación de natron.

Respecto a la salmuera ácida ternaria ( $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ) (Fig. 3.3.8.A), la epsomita cristaliza desde el principio del enfriamiento hasta una temperatura de 271 K, a partir de la cual se transforma en meridianita. El hielo se forma a 264 K a 0.1 MPa y a 268 K a 30 MPa. Tras la precipitación del hielo, se observa un aumento de la concentración del ion  $\text{HSO}_4^-$  procedente del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el sobrenadante.

El pH se calcula de la concentración de iones  $\text{HSO}_4^-$ , que cambia en función de la temperatura (Fig. 3.3.8.B) de tal modo que al principio de la precipitación la concentración del ion  $\text{HSO}_4^-$  permanece casi constante, pero cuando la epsomita se transforma en meridianita, la concentración del ion sufre una pequeña caída. Esto indica que podría estar participando en la reacción de transformación. Una posible explicación es que en la estructura cristalina, los tetraedros de  $\text{SO}_4^{2-}$  se enlazan por puente de hidrógeno a octaedros  $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ . De esta manera, cuando predomina el ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , el H compartido pertenece al octaedro, a una de las moléculas  $\text{H}_2\text{O}$  que rodean al ion  $\text{Mg}^{2+}$ ; sin embargo, cuando predomina el ion  $\text{HSO}_4^-$ , el octaedro se encuentra en la forma  $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})]^+$ , siendo en este caso el H del tetraedro  $\text{HSO}_4^-$  el que se comparte. Por lo tanto, parece que si el ion  $\text{HSO}_4^-$  está presente en los fluidos acuosos de Europa, éste podría jugar un papel relevante en su evolución geoquímica, participando en distintos tipos de reacciones. Tras la formación del hielo, el pH del sobrenadante baja drásticamente debido a que está compuesto por una solución rica en ácido sulfúrico.

El comportamiento de la salmuera ácida cuaternaria ( $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ) es similar a la ternaria (Fig. 3.3.9.A). La gradual cristalización de epsomita (300 K), mirabilita (285 K) y meridianita (271 K) causa la bajada de la concentración del ion  $\text{SO}_4^{2-}$  en el sobrenadante. Después de la precipitación del hielo, el ion  $\text{HSO}_4^-$  se concentra en el sobrenadante, apreciándose un aumento de su concentración.

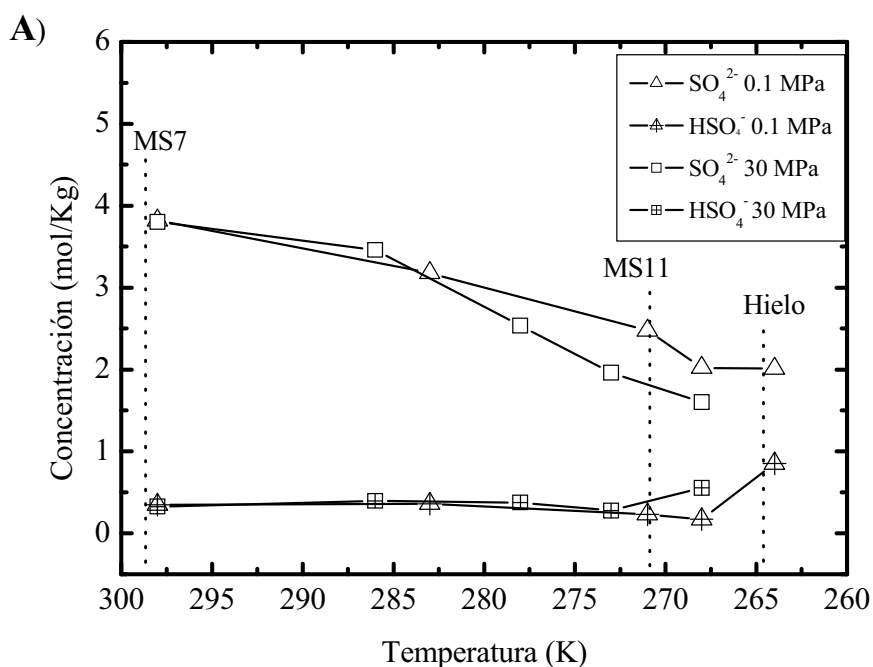
La figura 3.3.9.B muestra los valores de pH obtenidos durante el enfriamiento. La única diferencia respecto al sistema ternario es el no aumento en el valor de pH antes de la formación del hielo. En este caso, existe una capa de mirabilita por encima de la de epsomita impidiendo la interacción entre los iones bisulfato y la epsomita. Esta observación apoya la teoría de que el ion  $\text{HSO}_4^-$  participa en la transformación de

epsomita a meridianita cuando éste es abundante en la salmuera y la epsomita está en contacto con ella. La transformación de epsomita en meridianita debe tener lugar durante la evolución, pero sin la participación del bisulfato como parece que ocurre en el caso anterior.

En ambas disoluciones ácidas, se observa una caída del pH en un rango de valores de 1 a 0 causada por el aumento de la concentración del ácido sulfúrico tras la formación del hielo.

La temperatura eutéctica de las dos salmueras ácidas no se mide puesto que la cantidad de sobrenadante no es suficiente.

La evolución de los sulfatos y el hielo no está afectada por la presencia del ácido sulfúrico puesto que las temperaturas de cristalización y las concentraciones a las cuales las especies precipitan son similares que en el caso de la salmuera neutra.



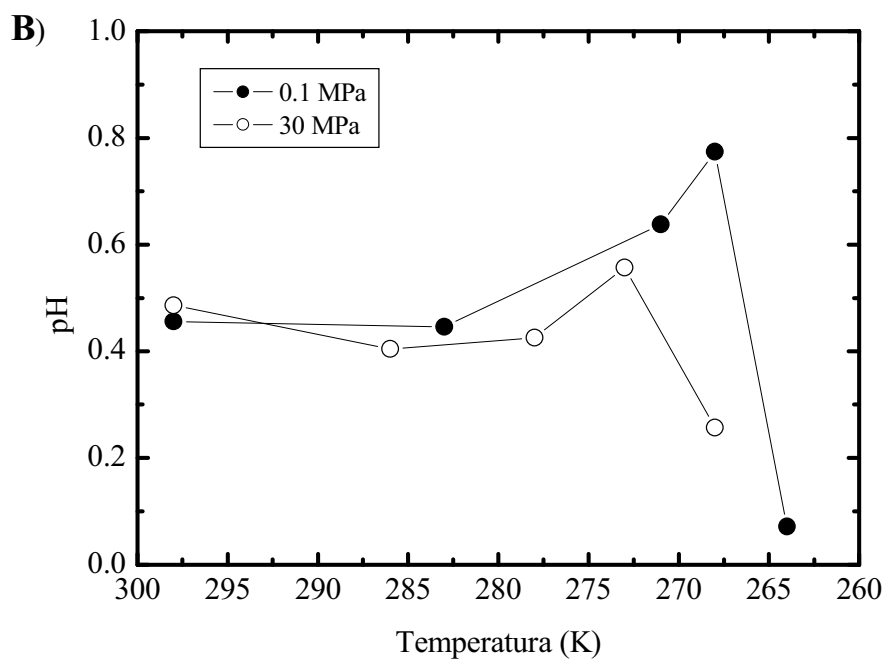
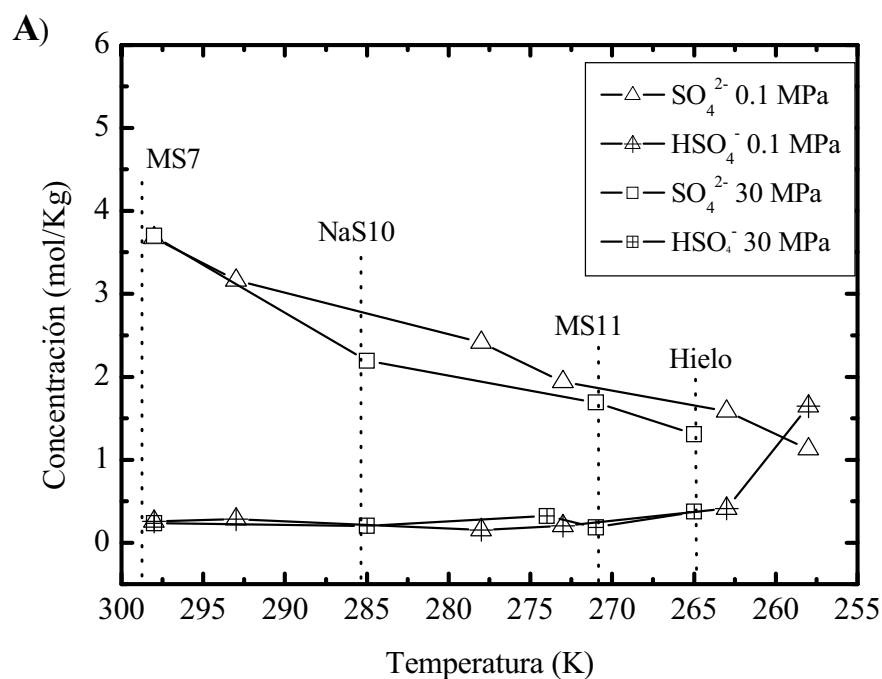


Fig. 3.3.8. A) Variación de la concentración de sulfato y bisulfato frente a la temperatura de los experimentos a 0.1 y 30 MPa para la salmuera ácida ternaria; MS7: epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), MS11: meridianita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ). B) Valores de pH durante la precipitación de la salmuera ácida ternaria a 0.1 y 30 MPa.



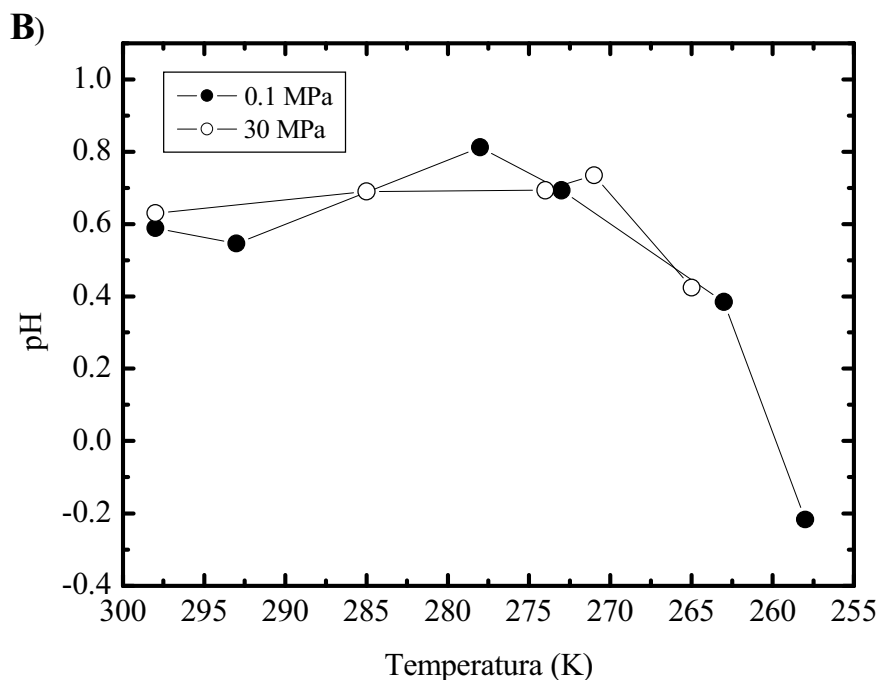


Fig. 3.3.9. A) Variación de la concentración de sulfato y bisulfato frente a la temperatura de los experimentos a 0.1 y 30 MPa para la salmuera ácida cuaternaria; MS7: epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), NaS10: mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), MS11: meridianita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ). B) Valores de pH durante la precipitación de la salmuera ácida cuaternaria a 0.1 y 30 MPa.

### 3.3.2. DSC

Como apoyo a los resultados obtenidos por espectroscopía Raman, se hace el estudio térmico mediante calorimetría modulada diferencial de barrido (MDSC) a presión atmosférica. Primero se analizan las disoluciones acuosas de los componentes utilizados para preparar las salmueras como entrenamiento para controlar las transformaciones de las fases (Fig. 3.3.10 y 3.3.11). En los correspondientes diagramas de fase binarios se pueden ver los puntos de fusión por los que ha pasado cada disolución (Fig. 3.3.12). A continuación se estudian las salmueras neutra, básica y ácida (Fig. 3.3.13 y 3.3.14). Para ello, se congelan las muestras con  $\text{N}_2$  líquido y se realiza un calentamiento a una velocidad de 1 K/s en un rango de temperaturas desde 175 K a 367 K. Durante los calentamientos se registran las variaciones en flujo de calor y capacidad calorífica.



- Cuando se calienta la disolución acuosa de  $\text{MgSO}_4$ , se observa un pico a 269 K en ambos parámetros, que se corresponde con la fusión del sistema en la temperatura eutéctica (Fig. 3.3.10.A).
- En el calentamiento de la disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se pasa por dos puntos críticos del sistema acuoso, la fusión del hielo a 272 K y la fusión incongruente de mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) a la sal anhidra ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) más un líquido a 305 K (Fig. 3.3.10.B).
- Para la disolución con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se ven tres procesos: la fusión del hielo a 272 K, la transformación incongruente de natron en carbonato sódico heptahidratado más un líquido a 304 K, y finalmente, la fusión incongruente a termonatrita ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) (Fig. 3.3.11.A).
- En el caso del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se observan la fusión incongruente del hidrato  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  a 202 K y la del hielo a 272 K (Fig. 3.3.11.B).

La salmuera neutra se funde a 269 K (Fig. 3.3.13.A). En la salmuera básica se observan dos procesos de fusión, la del hielo a 270 K y la de la mirabilita a 288 K (Fig. 3.3.13.B). En el caso de la disolución ácida ternaria se aprecian la fusión incongruente del hidrato de ácido sulfúrico a 211 K, la fusión del hielo a 263 K, la transformación de meridianita en epsomita a 271 K y la transformación de epsomita a hexahidrita a partir de 316 K (Fig. 3.3.14.A). Similares transformaciones transcurren en la salmuera ácida cuaternaria, añadiendo la fusión incongruente de mirabilita a sulfato de sodio anhidro más líquido a 286 K (Fig. 3.3.14.B).

### **3.4. Discusión:**

Las secuencias de precipitación obtenidas a partir de las salmueras escogidas para realizar los experimentos son las siguientes:

- a) A partir de una salmuera de composición neutra (ver tabla 3.2.1), los minerales precipitados en orden temporal son epsomita, mirabilita, meridianita y hielo de agua.
- b) La salmuera básica se fracciona en natron, mirabilita y hielo de agua.
- c) Las precipitaciones graduales de las salmueras ácidas ternaria y cuaternaria dan como resultado epsomita, meridianita y hielo de agua y, epsomita, mirabilita, meridianita y hielo de agua respectivamente.

Resulta obvio que una distinta concentración inicial en sales del criomagma de partida puede derivar en la evolución de la precipitación fraccionada diferente a las obtenidas. Por ejemplo, en el caso de la disolución neutra ( $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ), la epsomita no cristaliza si la concentración de  $\text{MgSO}_4$  es menor del 16 % p/p (1.33 molal) hasta la temperatura eutéctica del sistema (268.2 K) (Fitch, 1970); o en relación a la disolución básica, si la concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$  es menor de 26.5 % p/p (2.5 molal) el primer mineral en estabilizarse sería nahcolita ( $\text{NaHCO}_3$ ) en lugar de natron (Vard y William-Jones, 1993) (ver fig. 3.2.1).

Los resultados mencionados tienen implicaciones relevantes en la evolución de los fluidos acuosos de Europa, por ejemplo los referentes a la acidez del ambiente acuoso, y ayudan a mostrar la potencial complejidad de la criopetrología del satélite. Se ha observado que la evolución del pH en los dos sistemas extremos, básico y ácido, es similar; los dos se acidifican tras la precipitación. Así, en la salmuera alcalina, al bajar la temperatura el pH disminuye a valores próximos a 9 debido a la precipitación de carbonatos. Pero la evolución de las salmueras ácidas, antes de alcanzar el eutéctico, resulta en una disolución compuesta principalmente por ácido sulfúrico, y como consecuencia el pH cae a valores alrededor de 0. No obstante, los criomagmas no-neutros de Europa podrían tener valores de pH más moderados si se encuentran menos saturados debido a diversas circunstancias tales como: una concentración más diluida de los criomagmas de origen, la mezcla en la corteza de dos o más criomagmas con diferente composición química, o la asimilación de parte de la corteza de hielo por el criomagama.

La composición química de un criomagma puede sufrir cambios debido a otros procesos, además de la diferenciación fraccionada derivada de estos experimentos, como la asimilación de corteza y/o la mezcla con otros criomagmas. El ascenso de los criomagmas secundarios expondrá en la superficie asociaciones de minerales de baja temperatura diferentes. En la Fig. 3.4.1 se han representado los distintos escenarios de evolución de criomagmas que pueden darse en la corteza de Europa. El ascenso de los materiales de la corteza a la superficie, está asistido seguramente por los procesos de fracturación. En la figura podemos observar que durante el fallamiento, se produce una rápida descompresión y la subida promueve el enfriamiento del criomagma A. Si la temperatura de congelación se alcanza rápidamente, el criomagma se ultracongelará, y la composición de la asociación mineral final en la superficie será la misma que la original (AMF 1). Si el criomagma asciende a la superficie lo suficientemente despacio para ser diferenciado debido al descenso en temperatura, la asociación mineral final en la superficie estará empobrecido en ciertas fases por el fraccionamiento de la salmuera (AMF 2). Por otra parte, los procesos de cristalización del criomagma también pueden ocurrir “in situ” si las paredes de la cámara criomagmática están más frías que el fluido. De esta manera, el criomagma con composición B, cristalizará desde el interior de las paredes; las subsiguientes capas incluyendo varias asociaciones minerales (AM 1, 2, 3) se formarán dependiendo de la composición de la salmuera, como se ha demostrado en estos experimentos. Si la temperatura de la salmuera es suficiente para fundir parcialmente la corteza de hielo, el fluido dentro de la cámara C se contaminará por asimilación de material. Adicionalmente, el fluido C se podrá mezclar con otro D, cambiando la composición de la salmuera a E, resultando en una compleja paragénesis mineral diferente tras evolucionar. En cualquier caso, el estado final y la localización de estas asociaciones dependerán del régimen local tectónico/termal y la posterior alteración exógena.

De éste análisis se puede concluir que aunque se parta de un sistema químico sencillo, la riqueza mineral de la corteza de este satélite de hielo puede ser notable.

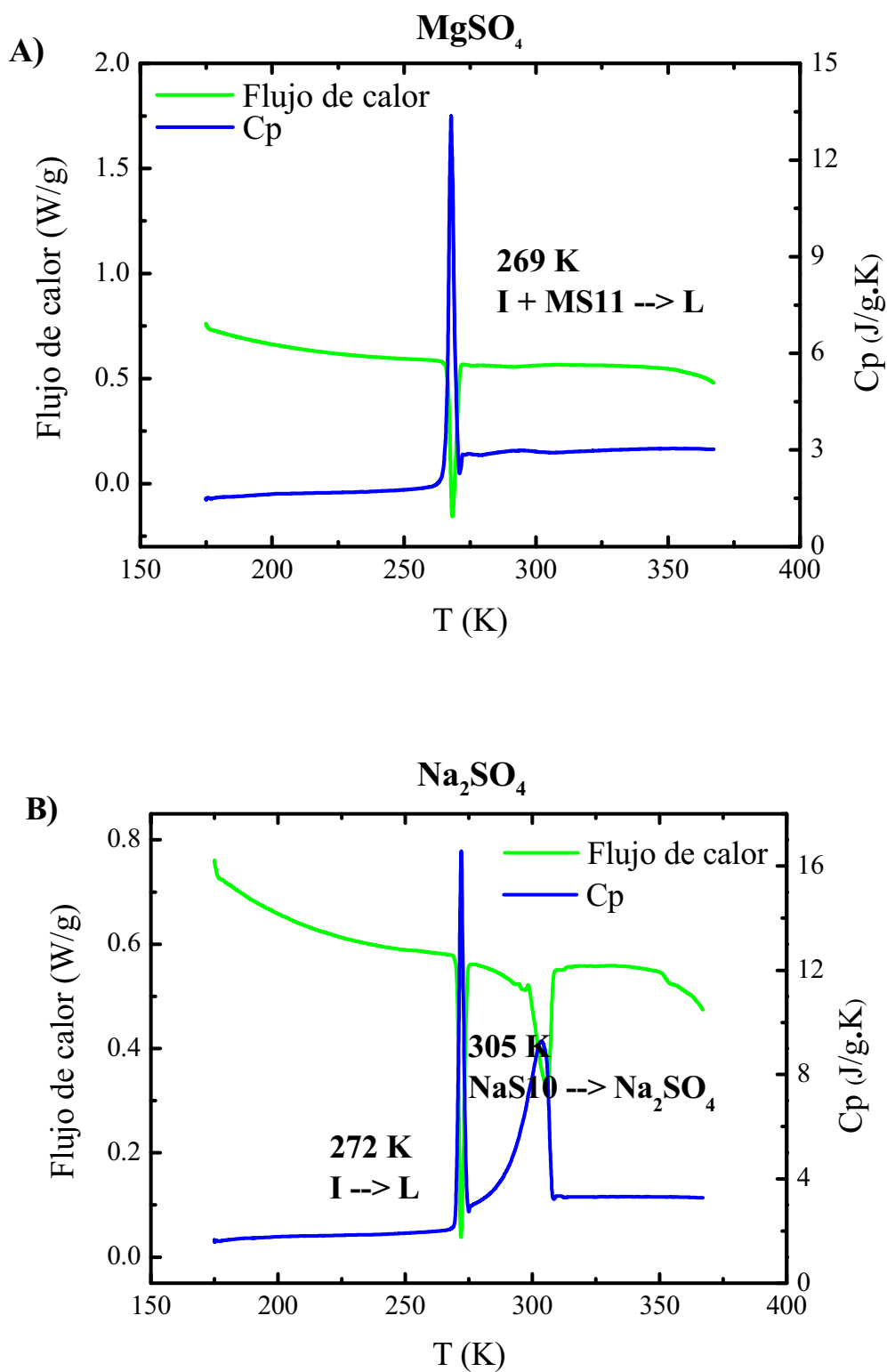


Fig. 3.3.10. Flujo de calor y capacidad calorífica de varias disoluciones acuosas de diferente composición: A)  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4$ , B)  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . MS11: meridianita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ), NaS10: mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), L: disolución acuosa, I: hielo.

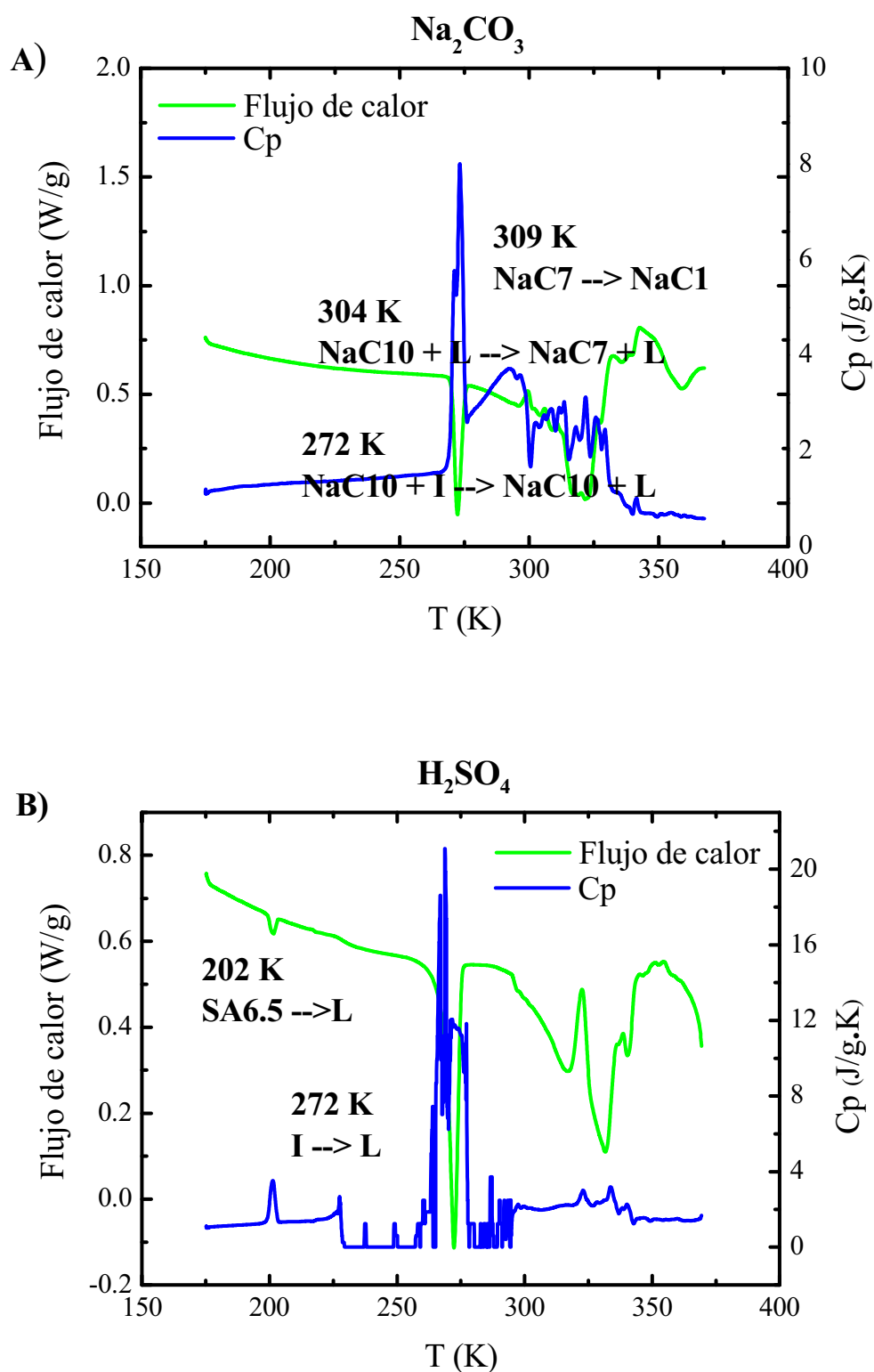


Fig. 3.3.11. Flujo de calor y capacidad calorífica de varias disoluciones acuosas de diferente composición: A)  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , B)  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . NaC1: termonatrita ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), NaC7: carbonato sódico heptahidratado ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), NaC10: natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), SA6.5: ácido sulfúrico hidratado ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ ), L: disolución acuosa, I: hielo.

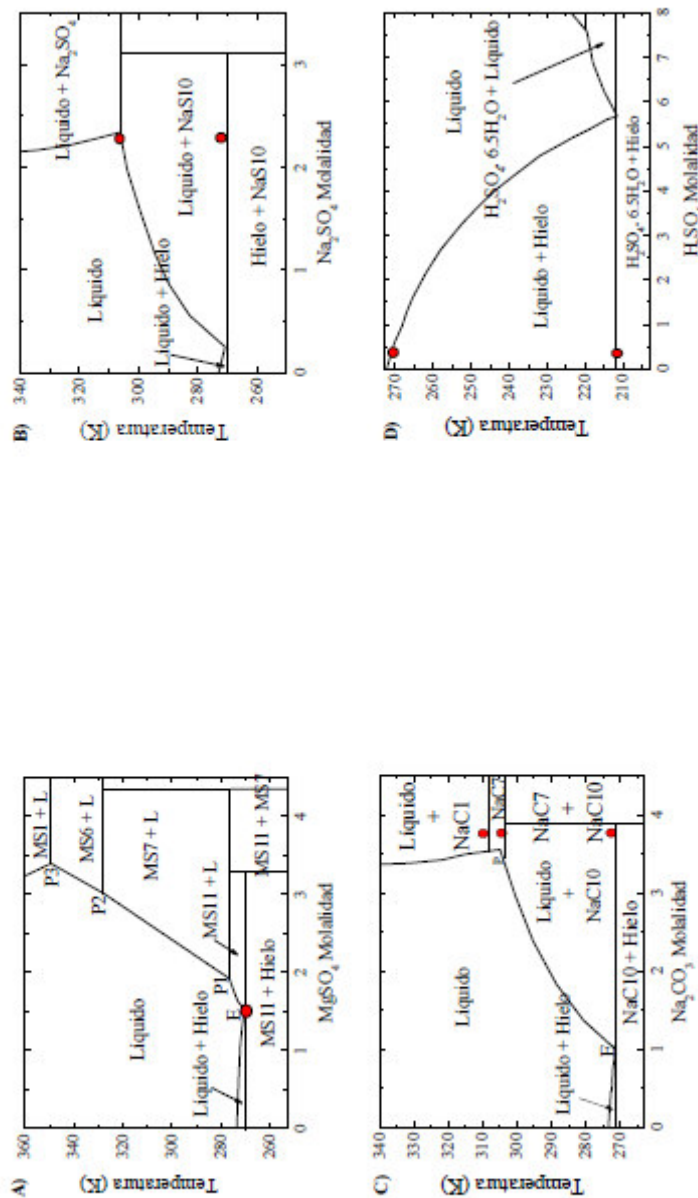


Fig. 3.3.12. Diagramas de fase de los sistemas binarios de H<sub>2</sub>O con: A) MgSO<sub>4</sub>, B) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, D) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los puntos rojos indican los puntos de fusión o transformación mineral detectados en cada barrido de temperatura partiendo de las composiciones escogidas. MS6: hexahidrita (MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O), MS7: epsomita (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), MS11: meridianita (MgSO<sub>4</sub>·11H<sub>2</sub>O), NaS10: mirabilita (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O), NaCl1: termonatrita (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·11H<sub>2</sub>O), NaC7: carbonato sódico heptahidratado (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O), NaC10: natron (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O).

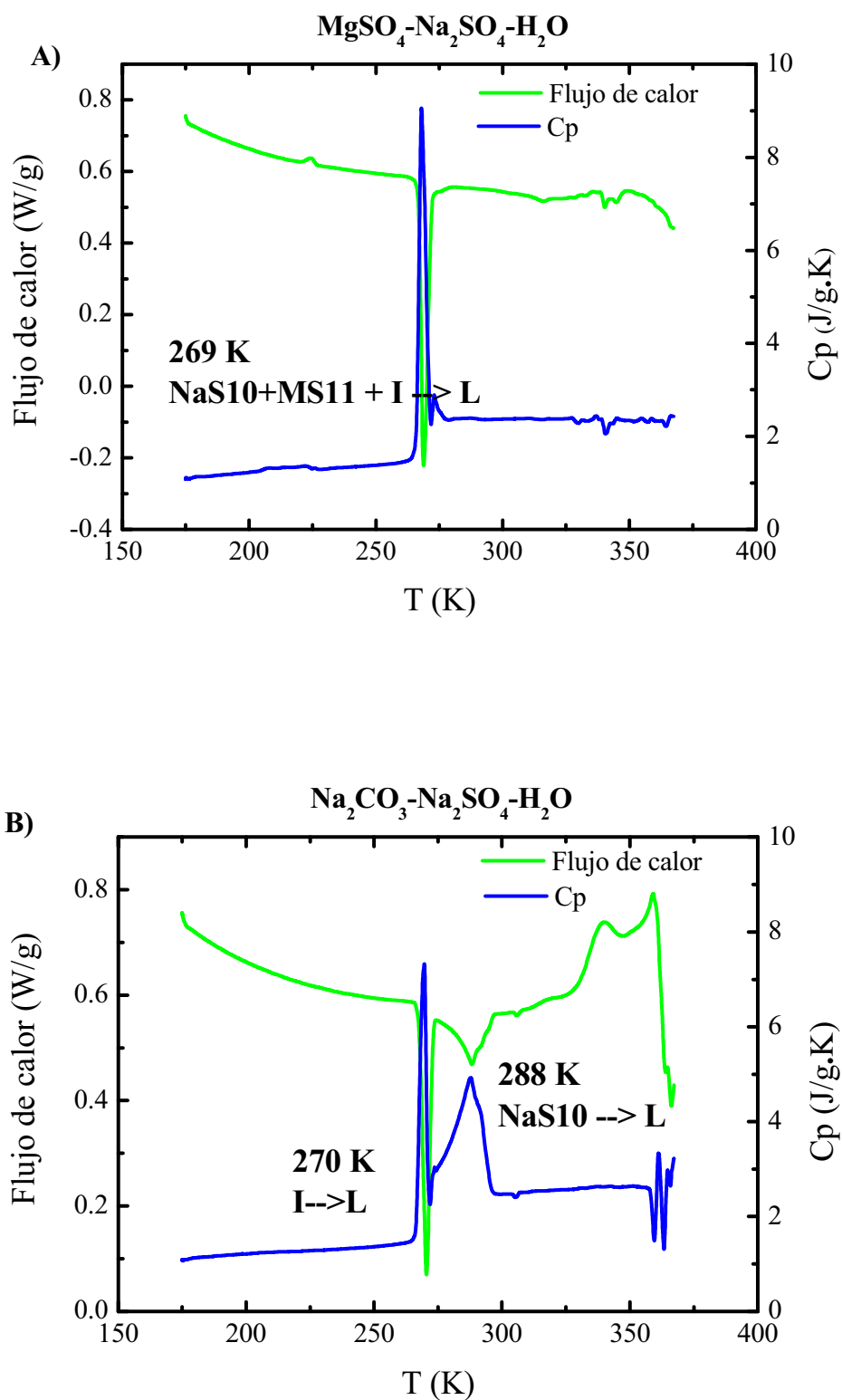


Fig. 3.3.13. Flujo de calor y capacidad calorífica de las distintas salmueras, neutra (A), básica (B). MS11: meridianita (MgSO<sub>4</sub>·11H<sub>2</sub>O), NaS10: mirabilita (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O), L: disolución acuosa, I: hielo.

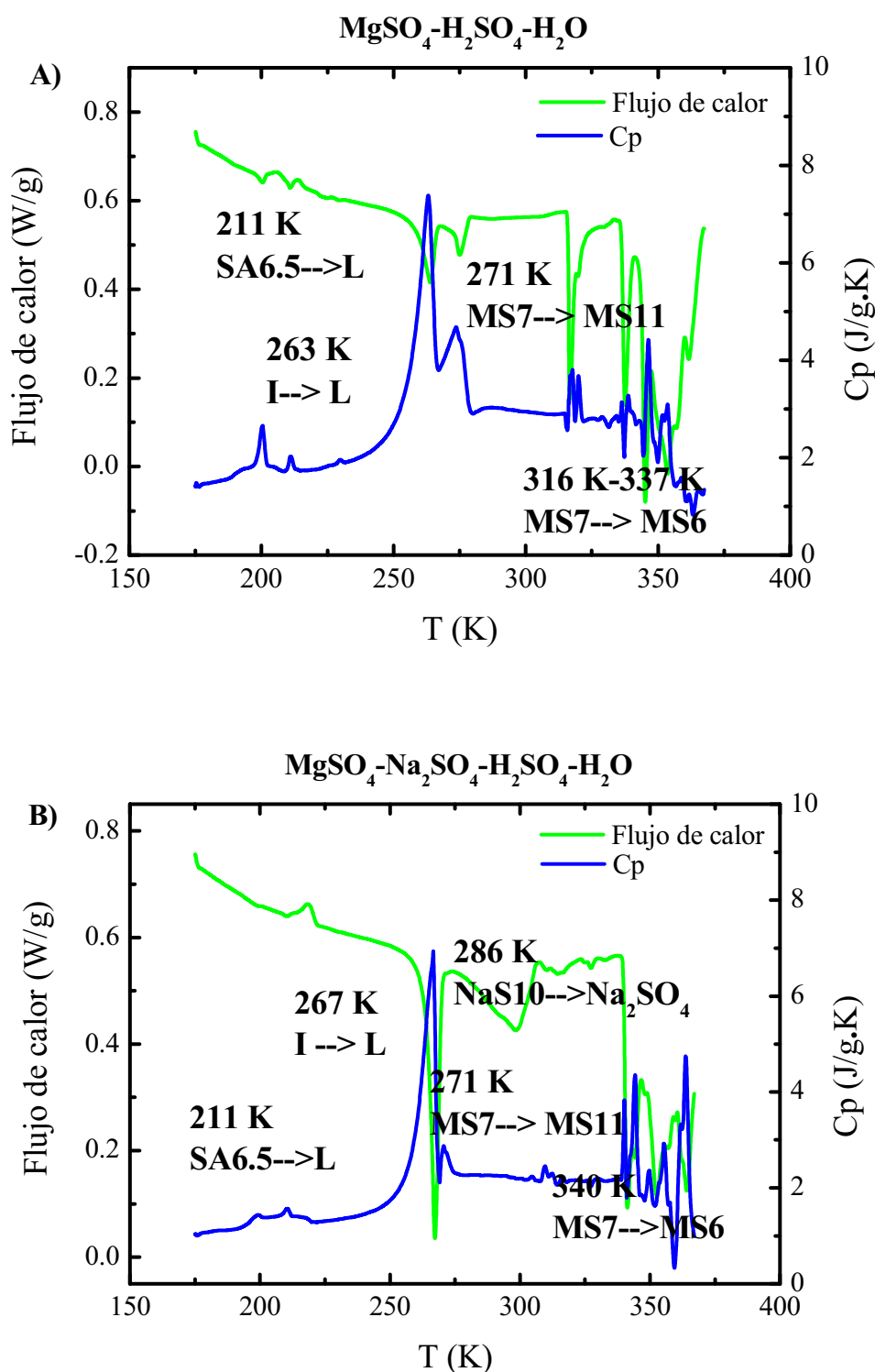


Fig. 3.3.14. Flujo de calor y capacidad calorífica de las distintas salmueras, ácida ternaria (A) y ácida cuaternaria (B). MS6: hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), MS7: epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), MS11: meridianita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ), NaS10: mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), SA6.5: ácido sulfúrico hidratado ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ ), L: disolución acuosa, I: hielo.



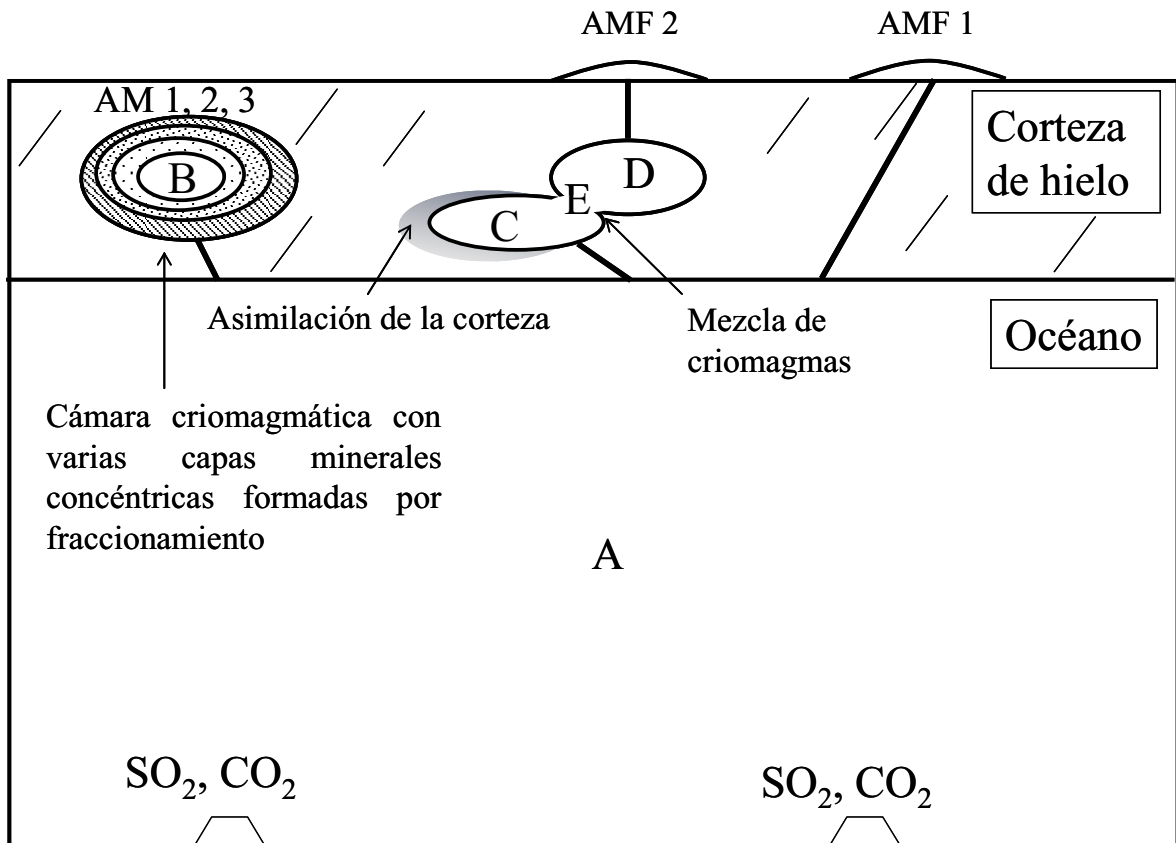


Fig. 3.4.1. Esquema de los diferentes escenarios en los que los fluidos criomagmáticos pueden diferenciarse y originar una variada criopetrología en el satélite Europa. El criomagma puede sufrir ultracongelación (por enfriamiento rápido), fraccionamiento cristalino (por enfriamiento lento), contaminación con la corteza de hielo debido a diferencias de temperatura y/o procesos de mezcla con otros criomagmas (ver el texto para una discusión detallada).

### **Referencias**

- Bowen, N.L., 1922, The Behavior of Inclusions in Igneous Magmas: The Journal of Geology, v. 30, p. 513-570.
- Carlson, R.W., Johnson, R.E., and Anderson, M.S., 1999, Sulfuric acid on Europa and the radiolytic sulfur cycle: Science, v. 286, p. 97-9.
- Fitch, B., 1970, How to Design Fractional Crystallization Processes: Industrial & Engineering Chemistry, v. 62, p. 6-33.

- Genceli, F.E., Lutz, M., Spek, A.L., and Witkamp, G.-J., 2007, Crystallization and Characterization of a New Magnesium Sulfate Hydrate  $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ : Crystal Growth & Design, v. 7, p. 2460-2466.
- Greenberg, R., 2010, Transport rates of radiolytic substances into Europa's ocean: implications for the potential origin and maintenance of life: *Astrobiology*, v. 10, p. 275-83.
- Hamilton, A., and Menzies, R.I., 2010, Raman spectra of mirabilite,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  and the rediscovered metastable heptahydrate,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 41, p. 1014-1020.
- Kargel, J.S., 1991, Brine volcanism and the interior structures of asteroids and icy satellites: *Icarus*, v. 94, p. 368-390.
- Kargel, J.S., Head III, J.W., Hogenboom, D.L., K., K.K., and M., M.G., 2001, The system sulfuric acid magnesium sulfate-water: Europa's ocean properties related to thermal state In 32nd Lunar and Planetary Science Conference Abstracts: Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Kargel, J.S., Kaye, J.Z., Head III, J.W., Marion, G.M., Sassen, R., Crowley, J.K., Ballesteros, O.P., Grant, S.A., and Hogenboom, D.L., 2000, Europa's Crust and Ocean: Origin, Composition, and the Prospects for Life: *Icarus*, v. 148, p. 226-265.
- Langmuir, D., 1971, The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 35, p. 1023-1045.
- Marion, G.M., 2001, Carbonate mineral solubility at low temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 1883-1896.

- Marion, G.M., 2002, A molal-based model for strong acid chemistry at low temperatures (<200 to 298 K): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, p. 2499-2516.
- Marion, G.M., Kargel, J.S., Catling, D.C., and Jakubowski, S.D., 2005, Effects of pressure on aqueous chemical equilibria at subzero temperatures with applications to Europa: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 259-274.
- Millero, F., and Pierrot, D., 1998, A Chemical Equilibrium Model for Natural Waters: *Aquatic Geochemistry*, v. 4, p. 153-199.
- Pasek, M.A., and Greenberg, R., 2012, Acidification of Europa's subsurface ocean as a consequence of oxidant delivery: *Astrobiology*, v. 12, p. 151-9.
- Prieto-Ballesteros, O., and Kargel, J.S., 2005, Thermal state and complex geology of a heterogeneous salty crust of Jupiter's satellite, Europa: *Icarus*, v. 173, p. 212-221.
- Spencer, J.R., Tamppari, L.K., Martin, T.Z., and Travis, L.D., 1999, Temperatures on Europa from Galileo photopolarimeter-radiometer: nighttime thermal anomalies: *Science*, v. 284, p. 1514-6.
- Turner, J.S., and Campbell, I.H., 1986, Convection and mixing in magma chambers: *Earth-Science Reviews*, v. 23, p. 255-352.
- Vard, E., and Williams-Jones, A., 1993, A fluid inclusion study of vug minerals in dawsonite-altered phonolite sills, Montreal, Quebec: implications for HFSE mobility: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 113, p. 410-423.
- Walrafen, G.E., Hokmabadi, M.S., and Yang, W.-H., 1986, Raman isosbestic points from liquid water: *The Journal of Chemical Physics*, v. 85, p. 6964-6969.

## **Capítulo 4**

# ***Efecto de los volátiles en el ascenso de criomagnetas***

*“El sol a cuyo alrededor giran tantos planetas...*

*No se olvida de madurar un racimo de uvas”*

Galileo Galilei



### 4.1. Introducción

Para poder entender el funcionamiento de los procesos planetarios químicos, geológicos, físicos o biológicos que ocurren en sistemas de fluidos con una fase gaseosa, es necesario conocer la solubilidad de dicho gas en las condiciones adecuadas. Los sistemas con CO<sub>2</sub> y agua llevan siendo estudiados en detalle desde comienzos del siglo XIX (Bunsen, 1855). Existen muchos datos de solubilidad tabulados en la IUPAC (Scharling, 1996) en diferentes condiciones, aunque cabe destacar que se han encontrado importantes contradicciones en las bases de datos (Diamond y Akinfiev, 2003). En sistemas acuosos salinos, la solubilidad del CO<sub>2</sub> se ha estudiado en detalle en disoluciones específicas como de NaCl y NaSO<sub>4</sub>, ya que son los compuestos más abundantes en los océanos terrestres y en las inclusiones fluidas de minerales (Salminen et al., 2007; Al-Anezi, 2008; Spycher y Karsten, 2010; White, 2010). Sin embargo, los datos de solubilidad de CO<sub>2</sub> en disoluciones de MgSO<sub>4</sub> eran escasos hasta el momento.

En general, la solubilidad de un gas en disoluciones electrolíticas es menor que en agua pura por el efecto denominado “salting-out”. Éste se refiere a la disminución de las interacciones entre la molécula de gas y el agua debido a la gran atracción entre las sales y el agua, produciendo como resultado una menor solubilidad del gas. Este efecto se puede definir usando la ecuación de Sechenov (Sechenov, 1889):

$$\log (C_0 / C) = K * C_{el} \quad (\text{Ec. 4.1.1})$$

donde  $C_0$  es la solubilidad en agua pura,  $C$  es la solubilidad en la disolución electrolítica para una concentración molar de electrolito  $C_{el}$  y  $K$  la constante de Sechenov, la cual depende del carácter electrolítico de la sal, del tipo de gas disuelto y de la temperatura.

Si el grado de disociación de la sal es fuertemente dependiente de la concentración de la disolución, que suele ocurrir en electrolitos fuertes, la ecuación 4.1.1 es válida para concentraciones de sal de hasta 8 mol/L. En el caso contrario, ésta puede dar desviaciones a concentraciones menores, incluso de 1 mol/L (Schumpe, 1993). Por lo general, el efecto “salting-out” tiende a ser sobreestimado con la ecuación

4.1.1 para concentraciones altas de electrolito, prediciendo valores de solubilidad menores a lo observado.

En este trabajo se muestran las medidas obtenidas mediante espectroscopía Raman de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en disoluciones acuosas ricas en MgSO<sub>4</sub>, en las condiciones de presión y temperatura que se dan en la corteza de Europa. A partir de estos datos, se pueden calcular las profundidades a las que el gas empieza a separarse del criomagma en función de la concentración salina. Estos cálculos son de gran importancia planetológica puesto que la exolución del gas implica la disminución de la densidad del criomagma, que en principio tiene una flotabilidad negativa con respecto a la corteza de hielo. Por lo tanto, dicho efecto ofrecería una explicación para el ascenso pasivo de los fluidos en Europa.

### **4.2. Materiales y métodos**

Para llevar a cabo los experimentos que se detallan a continuación, se preparan disoluciones a partir de epsomita (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, ≥ 99.5% de pureza, Sigma-Aldrich, US) y agua mili-Q, con TOC menor de 5-10 ppb y resistividad mayor de 18 MΩ cm; a las cuales se les añade dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>, 99.998 % de pureza, Praxair, EEUU).

El propósito de estos experimentos consiste en calcular la solubilidad de CO<sub>2</sub> en disoluciones de MgSO<sub>4</sub> al 0, 5 y 17 % p/p en un rango de temperaturas de 277 a 293 K hasta alcanzar la presión de saturación. A menores temperaturas no se pueden realizar medidas puesto que comienzan a formarse clatratos de gas. Para hacer los experimentos, se introduce la respectiva disolución en la HPPEC después de su preparación. En este caso se escoge la celda de menor volumen para optimizar la estabilización del sistema para cada valor de temperatura y presión. Para el estudio de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en función de la presión, es necesario saturar la disolución con el gas a una temperatura determinada. A continuación, y manteniendo la temperatura constante, se evacúa el CO<sub>2</sub> de la cámara a intervalos de 10 bares aproximadamente, tomando un espectro Raman en cada intervalo. La solubilidad del CO<sub>2</sub> se obtiene repitiendo el procedimiento a diferentes temperaturas (i.e. 278, 285 y 293 K) para cada concentración de sal.

Para poder realizar el análisis, se debe hacer previamente una curva de calibración a 293 K y diferentes presiones (Fig. 4.2.1), condiciones en las cuales la solubilidad del gas en agua pura es bien conocida. Todos los espectros se normalizan desde el punto isosbético del agua. Las señales del CO<sub>2</sub> se ajustan a una curva doble Lorentziana con un factor de correlación mayor de 0.97. En la ventana insertada de la figura 4.2.1 se muestra la relación obtenida entre las concentraciones teóricas de CO<sub>2</sub> a cada condición, en porcentaje molar (Scharling, 1996; Carrol et al., 1991), con la intensidad del pico a 1382 cm<sup>-1</sup>. Para calcular la concentración en los experimentos se utiliza la siguiente relación lineal:

$$\% \text{ molar} = 15.3 * I_{1382}/I_{\text{isosbético}} \quad (\text{Ec. 4.2.1})$$

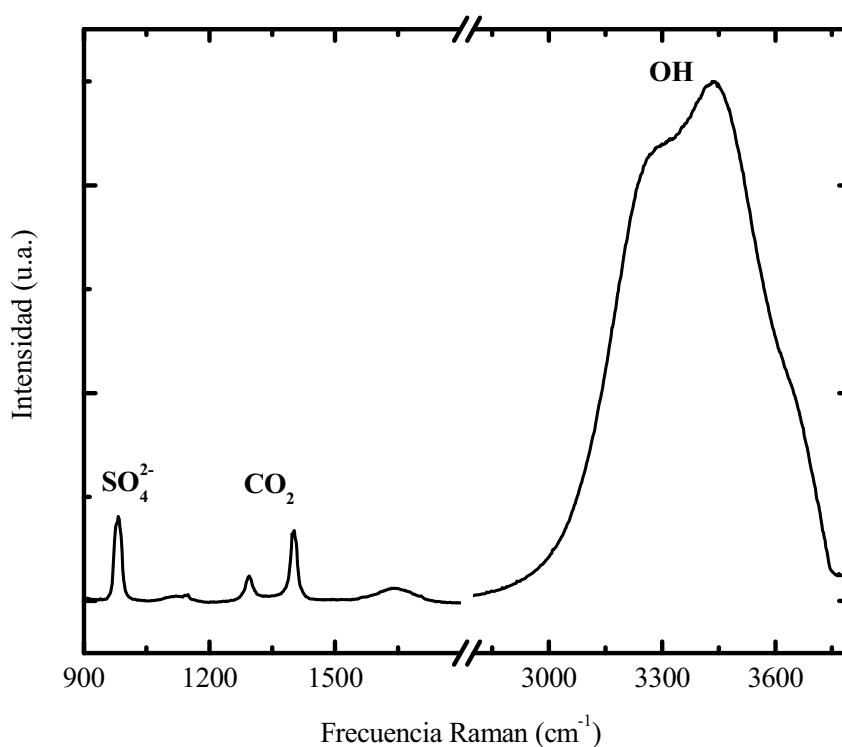
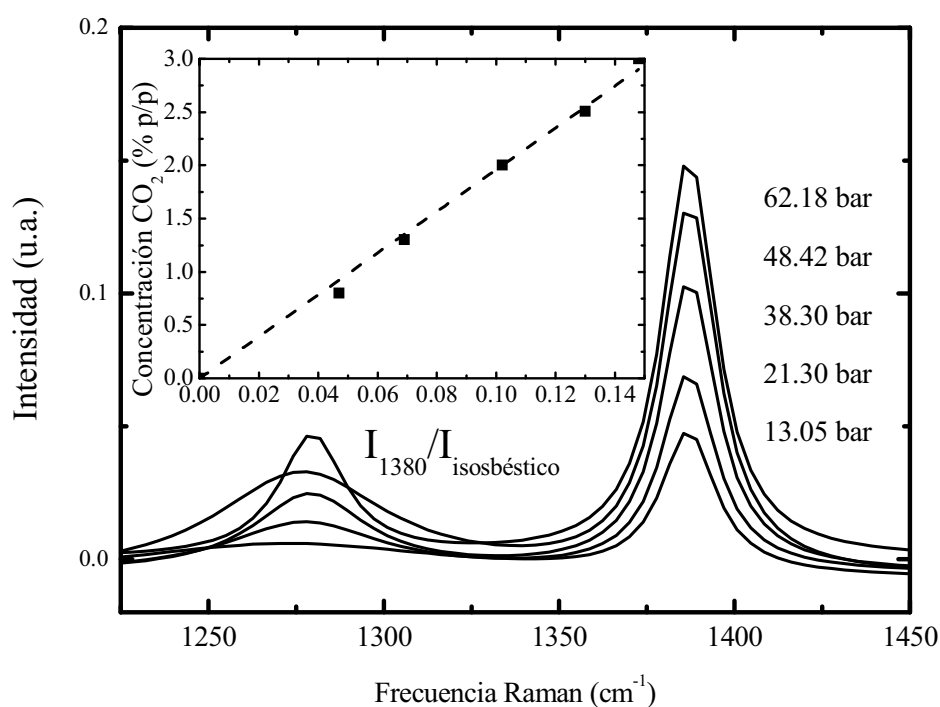
Estas medidas son transformadas a fracción en masa mediante un cálculo sencillo. Por ejemplo, si la cantidad de CO<sub>2</sub> medida resulta 1 % molar, en una disolución acuosa con 5 % p/p de MgSO<sub>4</sub>; los moles de sal son 0.04 (es decir, 5 g / 120.6 g mol<sup>-1</sup>) y los moles de H<sub>2</sub>O son 99 (100 – 1 mol CO<sub>2</sub> – 0.04 mol sal). Así, la fracción en masa de CO<sub>2</sub> en la disolución se corresponde a 0.024 ((1 mol x 44 g mol<sup>-1</sup>) / ((0.1 mol x 44 g mol<sup>-1</sup>) + (0.04 x 120.6 g mol<sup>-1</sup>) + (99 x 18 g mol<sup>-1</sup>))).

### 4.3 Resultados

Mediante espectroscopía Raman se identifican todos los componentes del sistema en estudio, H<sub>2</sub>O-MgSO<sub>4</sub>- CO<sub>2</sub> (Fig. 4.3.1).

Antes de realizar los experimentos a diferentes presiones, es necesario asegurar que las medidas son tomadas en condiciones de equilibrio. Esto se consigue chequeando dos parámetros para todos los experimentos, ambos durante 24 horas (Fig. 4.3.2): 1) La estabilidad de las intensidades relativas y 2) la presión; ambos durante 24 horas (Fig. 4.3.2).





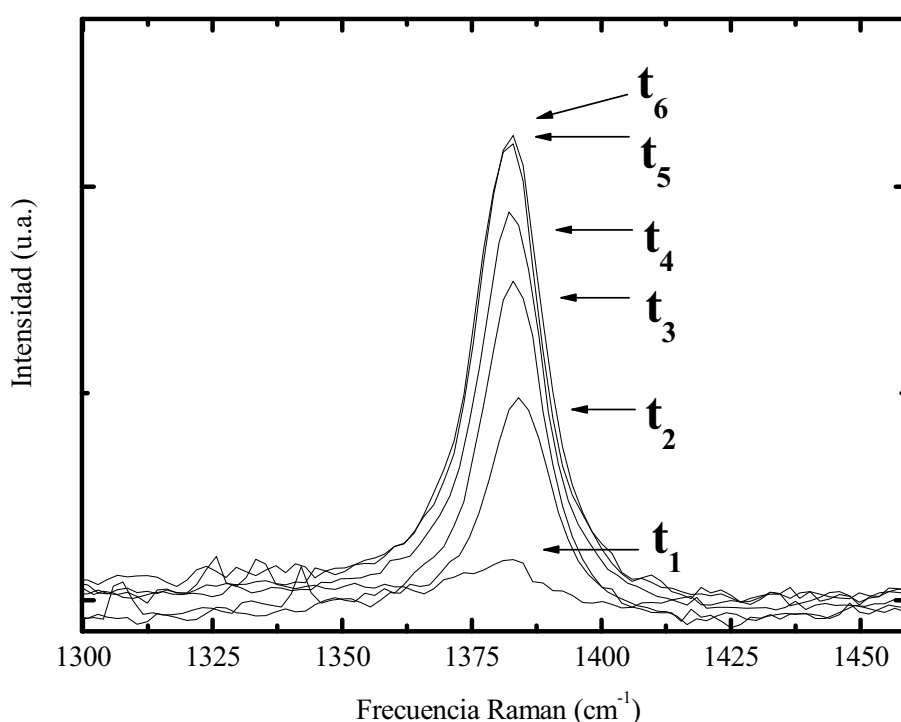


Figura 4.3.2. Espectros Raman del pico de CO<sub>2</sub> a  $\sim 1382\text{ cm}^{-1}$  para varios tiempos ( $t_1 = 1$  hora,  $t_2 = 1$  día,  $t_3 = 2$  días,  $t_4 = 3$  días,  $t_5 = 6$  días y  $t_6 = 10$  días) en una disolución acuosa de MgSO<sub>4</sub> al 17 % p/p a 285 K y 30 bar.

Una vez controlados los dos parámetros, se efectúan, por una parte, las medidas de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en fracción en masa,  $X_{CO_2}$  a 278 K en función de la presión y a distintas concentraciones de MgSO<sub>4</sub> (0, 5, 17 % p/p) y, por otra parte, la variación en la solubilidad de CO<sub>2</sub> en una solución con 5 % p/p de MgSO<sub>4</sub> a diferentes temperaturas en función de la presión. Como se puede apreciar en la figura 4.3.3, la variación en la concentración de CO<sub>2</sub> en la disolución acuosa cuando la concentración de MgSO<sub>4</sub> cambia, es mayor a alta presión que a baja. El mismo comportamiento se encontró con la temperatura. A baja presión, tanto el efecto de la concentración de sal como el de la temperatura son despreciables.

### 4.4. Discusión

Si asumimos que los criomagmas de Europa tienen la composición de este sistema, los datos de solubilidad obtenidos se pueden aplicar para entender el fenómeno de la desgasificación de dichos fluidos y sus consecuencias geológicas.

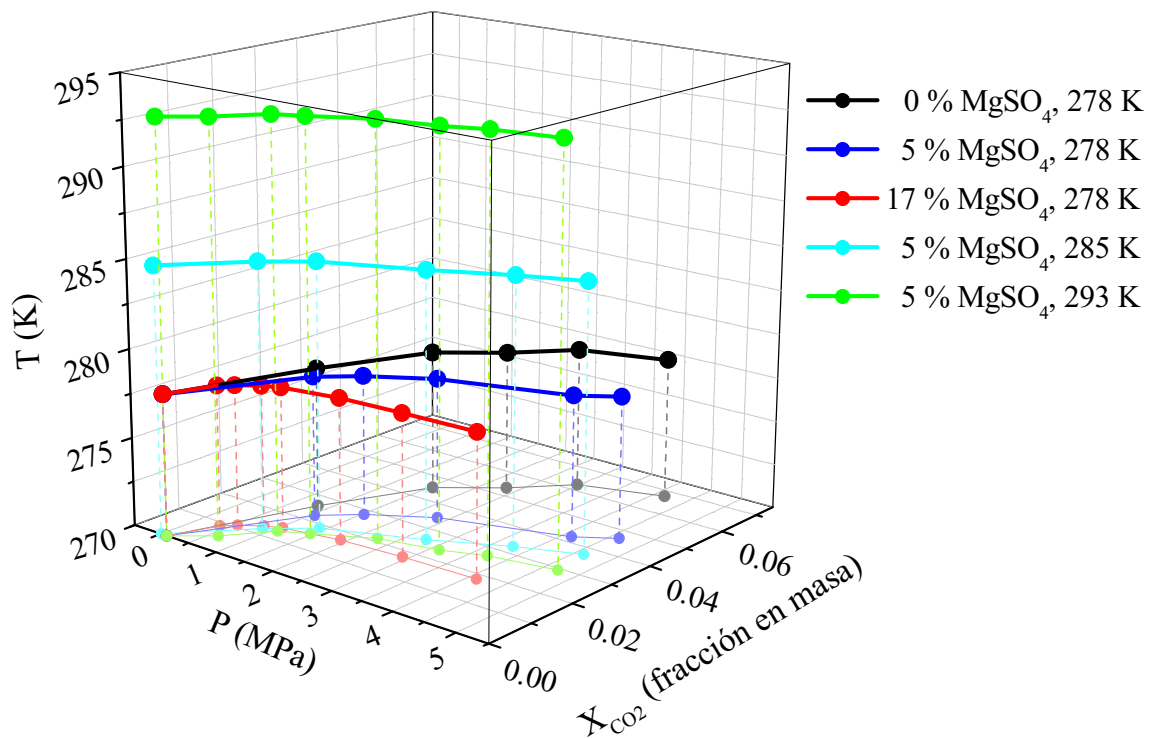


Fig. 4.3.3. Solubilidad de  $\text{CO}_2$  expresada en fracción en masa,  $X_{\text{CO}_2}$ , en función de la presión para diferentes concentraciones de disoluciones de  $\text{MgSO}_4$  a 278 K. Y, solubilidad de  $\text{CO}_2$  en una disolución al 5 % p/p de  $\text{MgSO}_4$  en función de la temperatura.

Como sabemos del estudio de los procesos terrestres, la solubilidad de los volátiles disueltos en el magma determina su migración hacia el exterior y, en caso de suceder, el tipo de erupción volcánica (Wilson y Head, 1981). Esta solubilidad, como se ha mostrado, es función no sólo de la temperatura y la presión, sino también de la composición del magma. Cuando el magma migra a la superficie desde la zona de origen, experimenta una progresiva disminución de presión litostática, que puede ser descrita como:

$$P = h * \rho * g \quad (\text{Ec. 4.4.1})$$

donde  $P$  es la presión de los materiales de la corteza,  $h$  es la profundidad desde la superficie,  $\rho$  es la densidad de los materiales de la corteza (principalmente hielo I en el caso de Europa; densidad hielo I =  $916.8 \text{ Kg/m}^3$ ) y  $g$  es la gravedad del objeto planetario (gravedad en la superficie ecuatorial de Europa =  $1.314 \text{ m/s}^2$ ).

Cuando el magma ha subido a una profundidad suficiente, el fluido se satura en gas y comienza la exolución. La presión a la que comienza el proceso de segregación de burbujas de gas se conoce como presión de nucleación,  $P_N$ .

Con el fin de modelizar el proceso de desgasificación de los criomagmas de Europa, se ha considerado un hipotético fluido del sistema  $H_2O-MgSO_4-CO_2$ , con una concentración inicial de  $CO_2$  de 3 % p/p (Kargel et al., 2000). Esta concentración de gas es la que estos autores proponen que debe tener la fracción de roca primitiva del satélite, y que es estimada teóricamente a partir de los datos de las condritas carbonáceas. Los datos calculados de solubilidad de  $CO_2$ ,  $X_{CO_2}$ , en cada experimento se ajustan a una ecuación del tipo:

$$N_{vd} = A * P^b \quad (\text{Ec. 4.4.2})$$

donde  $N_{vd}$  es la cantidad de volátiles disueltos en fracción en masa, los parámetros  $A$  y  $b$  son parámetros ajustables obtenidos de los experimentos (ver tabla 4.4.2) y  $P$  es la presión en Pa.

Entonces, la cantidad de volátiles separados del magma,  $N_{vs}$ , es:

$$N_{vs} = 0.03 - N_{vd} \quad (\text{Ec. 4.4.3})$$

Para una serie de presiones dada, la  $P_N$  será aquella en la que  $N_{vs}$  adquiere valores mayores de 0. En la tabla 4.4.1 se muestra, a modo de ejemplo, cómo se obtiene la  $P_N$  para un magma con 0 % p/p de  $MgSO_4$  y a 278 K. En este caso, el proceso de nucleación tiene lugar a una presión de 0.9 MPa, es decir, a 750 m de profundidad dentro de la corteza de hielo de Europa.

De esta manera, se obtiene la  $P_N$  y la profundidad de inicio del proceso de segregación para cada una de las disoluciones (Tabla 4.4.2).

Como se puede ver en la tabla 4.4.2, el proceso de segregación para criomagmas a 278 K y diferentes concentraciones (M1, M2 y M3) empieza a mayor profundidad

## *Efecto de los volátiles en el ascenso de criomagmas*

cuanto más concentrado en  $\text{MgSO}_4$  esté el fluido. Esto se debe al efecto “salting-out”. Por otro lado, la  $P_N$  aumenta con la temperatura para criomagmas de igual composición (M2, M4 y M5), ya que afecta a otros parámetros como la viscosidad del criomagma y, por lo tanto, a su movilidad (Kargel, 1991) (Fig. 4.4.1).

<b>P (MPa)</b>	<b>Profundidad (m)</b>	$N_{vd}$	$N_{vs}$
$4.25 \cdot 10^{-4}$	-0.35387	$3.18 \cdot 10^{-4}$	0.02968
$5 \cdot 10^{-4}$	-0.41632	$3.51 \cdot 10^{-4}$	0.02965
0.01	-8.32634	0.00212	0.02788
0.05	-41.6317	0.00556	0.02444
0.1	-83.26339	0.00843	0.02157
0.2	-166.52678	0.01278	0.01722
0.3	-249.79018	0.0163	0.0137
0.4	-333.05357	0.01937	0.01063
0.5	-416.31696	0.02214	0.00786
0.6	-499.58035	0.0247	0.0053
0.7	-582.84374	0.02709	0.00291
0.8	-666.10714	0.02935	$6.45 \cdot 10^{-4}$
<b>0.9</b>	<b>-749.37053</b>	<b>0.0315</b>	<b>0</b>
1	-832.63392	0.03356	0
1.1	-915.89731	0.03554	0

Tabla 4.4.1. Presión de nucleación y la profundidad a la cual el proceso comenzaría a ocurrir para un magma con 0 % p/p de  $\text{MgSO}_4$  y a 278 K en las condiciones de la corteza de Europa.

<b>M</b>	<b>A</b>	<b>b</b>	<b>MgSO<sub>4</sub></b> <b>(%p/p)</b>	<b>T</b> <b>(K)</b>	<b>P<sub>N</sub></b> <b>(MPa)</b>	<b>Profundidad</b> <b>(m)</b>
<b>1</b>	8.4 *10 <sup>-6</sup>	0.6	0	278	<b>0.9</b>	<b>750</b>
<b>2</b>	5.0 *10 <sup>-5</sup>	0.4	5	278	<b>2.0</b>	<b>1750</b>
<b>3</b>	2.5 *10 <sup>-4</sup>	0.3	17	278	<b>9.0</b>	<b>7500</b>
<b>4</b>	2.0 *10 <sup>-6</sup>	0.64	5	285	<b>3.3</b>	<b>2750</b>
<b>5</b>	1.4 *10 <sup>-6</sup>	0.65	5	293	<b>4.5</b>	<b>4160</b>

Tabla 4.4.2. Parámetros *A* y *b* calculados de cada experimento, M1-5, a diferentes condiciones de concentración de MgSO<sub>4</sub> y temperatura; y la presión de nucleación, *P<sub>N</sub>*, correspondiente a una profundidad dada para Europa en la cual comienza el proceso de segregación.

Un descenso progresivo de presión por debajo de la presión de nucleación causa una expansión de las burbujas existentes, en parte por pura descompresión, en parte debido a la difusión de volátiles a través del líquido, induciendo la nucleación de nuevas burbujas. Este proceso afecta a la densidad global del magma,  $\beta$ , parámetro fundamental para determinar su flotabilidad (Martin y Araña, 1993).

La densidad global del magma  $\beta$  por encima de la presión de nucleación puede ser considerada como la densidad de la disolución acuosa,  $\rho_d$ , la cual varía con la temperatura, la presión y la composición. A bajas presiones, la  $\beta$  está intensamente afectada por la cantidad de gas segregado, que se expande conforme el magma migra a la superficie.

Una aproximación a la densidad global,  $\beta$ , puede ser calculada con la siguiente ecuación (Head y Wilson, 2003):

$$1 / \beta = (R * T^* (N_{vs} / m_{CO2}) / P) + (1 - N_{vs} / \rho_d) \quad (\text{Ec. 4.4.4})$$

donde *R* es la constante ideal de los gases (8.314 J / mol \* K); *T* es la temperatura absoluta, *m<sub>CO2</sub>* es el peso molecular del CO<sub>2</sub> (0.044 Kg / mol) y *P* es la presión en Pa.

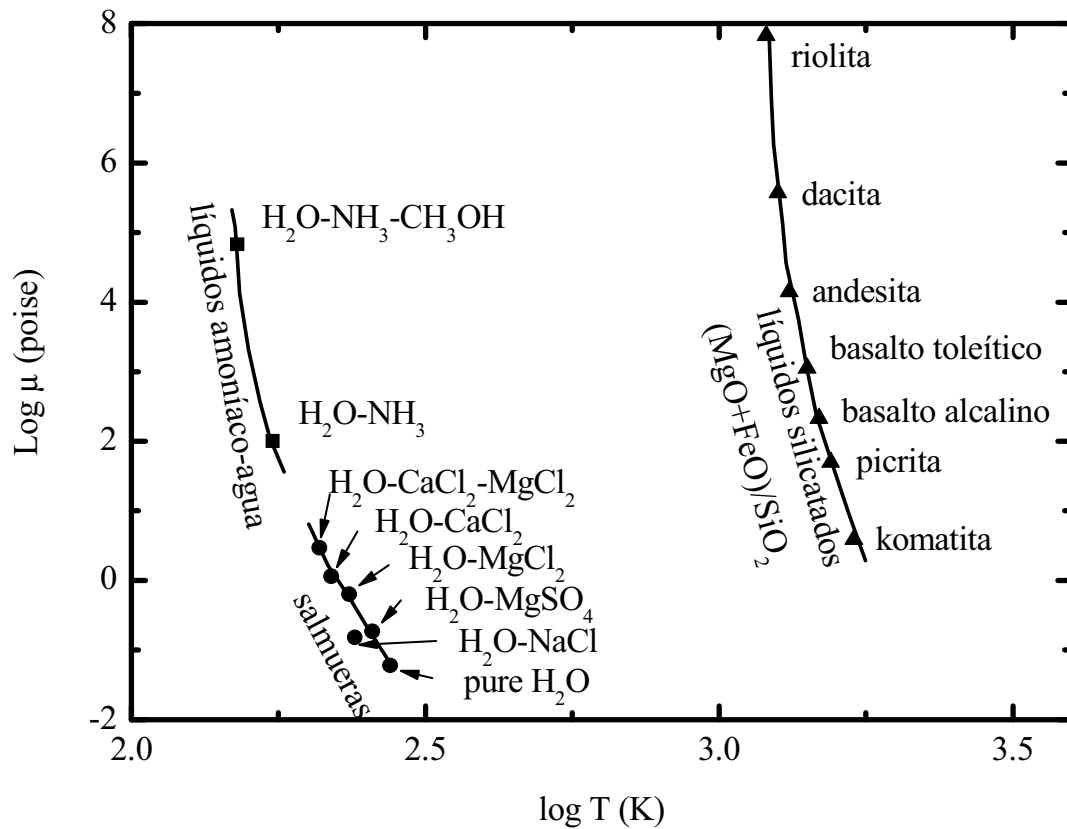


Fig. 4.4.1. Viscosidad en función de la temperatura de diversos fluidos de interés planetológico: magmas silicatados (en la Tierra), salmueras (en satélites de hielo, e. g. Europa) y líquidos acuosos con amoníaco (en satélites de hielo, e.g. Titán). La tendencia general es que al aumentar la temperatura la viscosidad disminuye. Las salmueras constituyen el sistema menos viscoso de las series criomagmáticas. Modificado de Kargel (1991).

En la ecuación 4.4.4, el primer término abarca la cantidad en volumen de CO<sub>2</sub> segregado, en m<sup>3</sup>, mientras que el segundo se refiere al volumen de la disolución acuosa. A partir de los valores de  $\rho_d$  en función de la presión (Vance, 2007) se calculan las correspondientes ecuaciones empíricas para cada disolución, asumiendo que la temperatura no afecta a la densidad en el rango estudiado. Las relaciones obtenidas fueron lineales (Ec. 4.4.5), y se muestran en la tabla 4.4.3.

$$\rho = c + d * P \quad (\text{Ec. 4.4.5})$$

La densidad global para magmas a 278 K y diferentes concentraciones de sal (M1, M2 y M3) aumenta cuando la concentración de sal aumenta (Fig. 4.4.2). Además,

$\beta$  disminuye cuando la temperatura aumenta para magmas de igual composición (M2, M4 y M5).

M	$c$	$d$	MgSO <sub>4</sub> (%p/p)	T (K)
1	999	$4.89 * 10^{-7}$	0	278
2	1038	$5.34 * 10^{-7}$	5	278
3	1152	$3.60 * 10^{-7}$	17	278
4	1038	$5.34 * 10^{-7}$	5	285
5	1038	$5.34 * 10^{-7}$	5	293

Tabla 4.4.3. Parámetros  $c$  y  $d$  que definen la ecuación lineal que relaciona la densidad de la disolución acuosa,  $\rho$ , con la presión para cada una de los criomagmas M1-5.

Los datos de solubilidad calculados en este trabajo pueden ser usados también para estimar la profundidad de erupción. Siguiendo varios modelos terrestres, cuando la fracción en volumen del gas segregado alcanza un valor crítico del 75 % del volumen total del magma, tendría lugar la fragmentación del mismo y el magma podría erupcionar violentamente a la superficie (Head y Wilson, 2003). Como de la ecuación 4.4.4 tenemos tanto la fracción en volumen de CO<sub>2</sub>,  $V_{CO2}$ , como la del magma,  $V_m$ , se puede obtener el porcentaje de gas mediante la ecuación 4.4.6:

$$\% \text{ CO}_2 = [V_{CO2} / (V_{CO2} + V_m)] * 100 \quad (\text{Ec. 4.4.6})$$

En la tabla 4.4.4 se muestra la profundidad a la cual la fragmentación tendría lugar (volumen gas segregado = 75 % volumen total magma); como se puede ver, la profundidad de erupción se encuentra entre 200 y 400 m para los casos estudiados.

Cuando la fragmentación tiene lugar, produce erupciones explosivas. Este proceso probablemente sea el origen de los depósitos crioclásticos que la sonda Galileo observó alrededor de diversas lineaciones (Fig. 4.4.3). La explosividad es fortalecida por la descompresión a valores próximos a  $10^{-12}$  Pa que existe en la superficie de Europa.



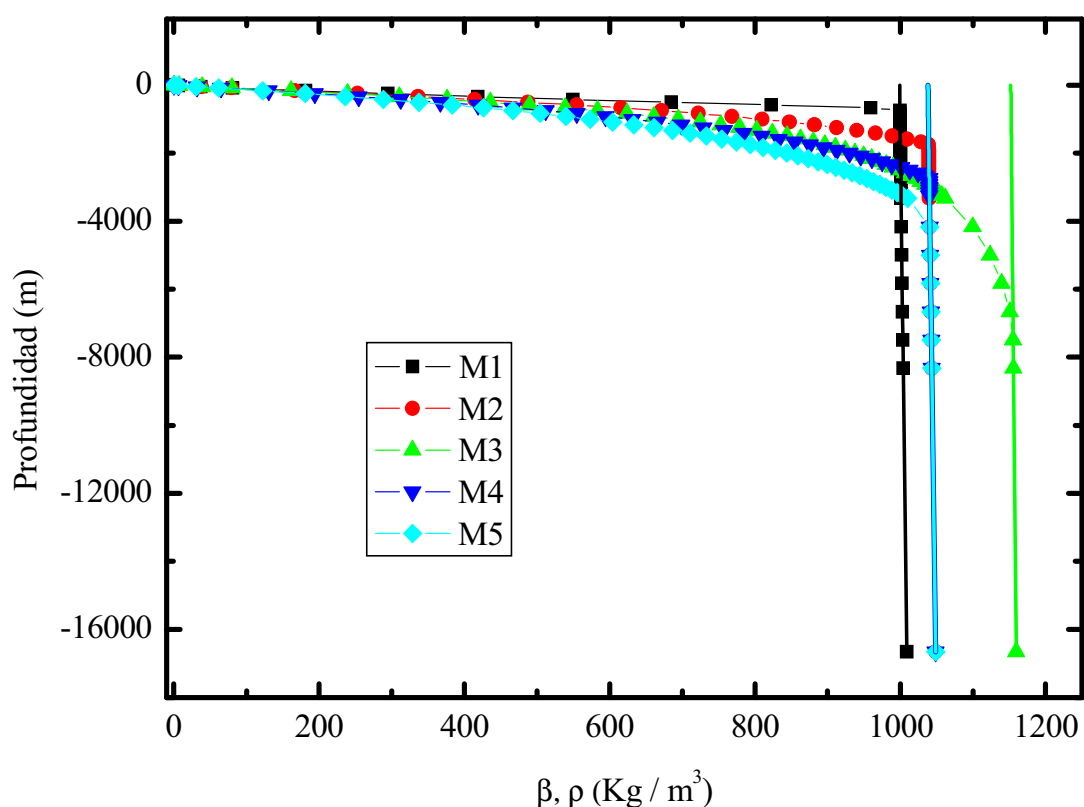


Fig. 4.4.2. Densidades globales,  $\beta$ , (símbolos) y densidades de la disolución acuosa,  $\rho$ , (líneas sólidas) de varios criomagmas en función de la profundidad en la corteza de Europa, para cada experimento, M1-5, ver tabla 4.4.2.

M	MgSO <sub>4</sub> (% p / p)	T (K)	P (MPa)	Profundidad de fragmentación (m)
1	0	278	0.26	-218
2	5	278	0.31	-260
3	17	278	0.37	-312
4	5	285	0.42	-347
5	5	293	0.45	-378

Tabla 4.4.4. Profundidad de fragmentación para cada uno de los criomagmas estudiados, M1-5.

Este proceso casa bien con la hipótesis propuesta recientemente por Schmidt y colaboradores (2011) para explicar el origen de los terrenos caóticos, en la cual se involucra la presencia de cámaras criomagmáticas dentro de la corteza a profundidades no mayores de 3 Km. Según estos autores, el ascenso de los fluidos es responsable de

romper la cubierta de la corteza en bloques. La desgasificación puede ayudar produciendo la sobrepresión hacia la superficie, y promoviendo la formación de los terrenos caóticos a diferentes escalas.

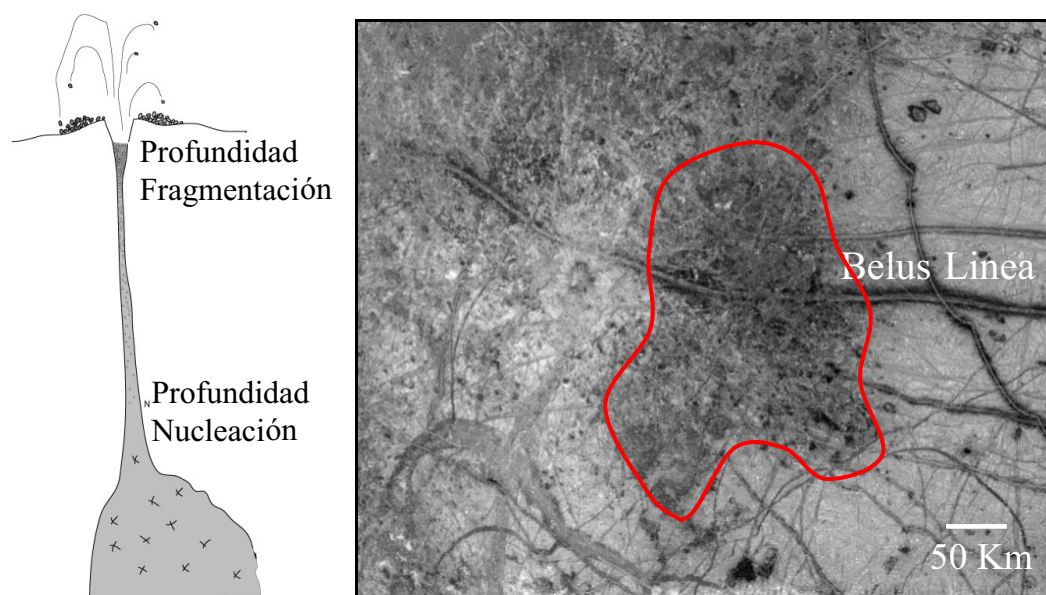


Fig. 4.4.3. (Izquierda) esquema del modelo de desgasificación en el cual se predice la profundidad de nucleación y la profundidad de fragmentación que puede dar una erupción explosiva. (Derecha) imagen PIA00294 de la misión Galileo donde se pueden ver depósitos crioclásticos alrededor de Belus Linea. El cráter, que tiene unos 30 kilómetros de diámetro, se centra a  $2^{\circ}$  de latitud norte por  $239^{\circ}$  de longitud oeste.

### Referencias

- Al-Anezi, K., Somerfield, C., Mee, D., and Hilal, N., 2008, Parameters affecting the solubility of carbon dioxide in seawater at the conditions encountered in MSF desalination plants: *Desalination*, v. 222, p. 548-571.
- Bunsen, R., 1855, Ueber das Gesetz der Gasabsorption: *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, v. 93, p. 1-50.
- Carroll, J.J., Slupsky, J.D., and Mather, A.E., 1991, The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure: *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 20, p. 1201-1209.

- Diamond, L.W., and Akinfiev, N.N., 2003, Solubility of CO<sub>2</sub> in water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling: *Fluid Phase Equilibria*, v. 208, p. 265-290.
- Head III, J.W., and Wilson, L., 2003, Deep submarine pyroclastic eruptions: theory and predicted landforms and deposits: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 121, p. 155-193.
- Kargel, J.S., 1991, Brine volcanism and the interior structures of asteroids and icy satellites: *Icarus*, v. 94, p. 368-390.
- Kargel, J.S., Kaye, J.Z., Head Iii, J.W., Marion, G.M., Sassen, R., Crowley, J.K., Ballesteros, O.P., Grant, S.A., and Hogenboom, D.L., 2000, Europa's Crust and Ocean: Origin, Composition, and the Prospects for Life: *Icarus*, v. 148, p. 226-265.
- Martin J., A., V. , 1993, *La Volcanología Actual*, Consejo Superior de investigaciones científicas.
- Salminen, J., Kobaylin, P., Ojala, A. , 2011, Solubility of Carbon Dioxide in Natural Systems, *in* Letcher, T., ed., *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, Elsevier Science, p. 189-203.
- Scharlin, P., 1996, *IUPAC Solubility Data Series*, Oxford University Press, p. 383.
- Schmidt, B.E., Blankenship, D.D., Patterson, G.W., and Schenk, P.M., 2011, Active formation of 'chaos terrain' over shallow subsurface water on Europa: *Nature*, v. 479, p. 502-5.
- Schumpe, A., 1993, The estimation of gas solubilities in salt solutions: *Chemical Engineering Science*, v. 48, p. 153-158.

Sechonov, M., 1889, Uber die Konstitution der Sazlosungen auf Grund ihers Verhaltens zu Kohelensaure: Zeitschrift für Physikalische Chemie, v. 4, p. 117-125.

Spycher, N., and Pruess, K., 2010, A Phase-Partitioning Model for CO<sub>2</sub>–Brine Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures: Application to CO<sub>2</sub>-Enhanced Geothermal Systems: Transport in Porous Media, v. 82.

Vance, S., 2007, High pressure and low temperature equations of State for aqueous magnesium sulfate: Applications to the search for Life in Extraterrestrial Oceans, with particular reference to Europa, Washington.

White, S.N., 2010, Qualitative and quantitative analysis of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> dissolved in water and seawater using laser Raman spectroscopy: Appl Spectrosc, v. 64, p. 819-27.

Wilson, L., and Head, J.W., 1981, Ascent and eruption of basaltic magma on the Earth and Moon: Journal of Geophysical Research: Solid Earth, v. 86, p. 2971-3001.



## **Capítulo 5**

# ***Asociaciones minerales relevantes en la corteza y sus efectos en la actividad geológica***

*“Todas las verdades son fáciles de entender, una vez descubiertas.*

*La cuestión es descubrirlas”*

Galileo Galilei



### 5.1. Introducción

Como ha quedado establecido en capítulos anteriores, parte de la mineralogía detectada en la superficie puede derivar del sistema químico  $\text{H}_2\text{O}-\text{MgSO}_4-\text{CO}_2$ . Aquí se estudiarán las asociaciones minerales que se estabilizan en las condiciones de la corteza a partir de dicho sistema, y que incluyen a los clatratos de gas.

La presencia de sales en una disolución acuosa afecta a la estabilidad de los clatratos de gas, disminuyendo el valor de la temperatura de disociación. Cuanto mayor es la concentración de sal, mayor es el descenso en la temperatura de disociación del clatratos. Este proceso ocurre si hay sales en el sistema porque tienen lugar dos sucesos: por una parte, la actividad del agua disminuye y, por otra, la solubilidad del gas se vuelve menor que en agua pura (Bonales et al., 2013). El efecto de los cloruros en la estabilidad del clatratos de gas se ha estudiado ampliamente puesto que, como ya se apuntó anteriormente, son las sales mayoritarias en los ambientes oceánicos terrestres y en las inclusiones fluidas de las rocas magmáticas. En el satélite Europa no se han detectado cloruros por el momento aunque, atendiendo a los modelos geoquímicos, su presencia es probable (Kargel et al., 2000), pero en menor proporción que los sulfatos. Un ejemplo del efecto de estas sales en la estabilización de los clatratos es el cambio del punto cuádruple  $Q_2$  del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  de 283 K a 277.4 K para una concentración de NaCl del 10 % p/p, (Cheng, 1972; Bozzo et al., 1975; Diamond, 1992).

Una consecuencia destacada de la formación de clatratos en los sistemas salinos es el aumento de la salinidad total en la disolución residual debido a que, por un lado las sales no forman parte de la estructura clatrato y, por otro, la estabilización del clatrato implica el consumo de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .

En este capítulo se examina la formación-disociación de clatratos de  $\text{CO}_2$  en presencia de hielo y sulfatos de magnesio hidratados a diferentes proporciones, formados desde varias disoluciones acuosas de  $\text{MgSO}_4$ . Los puntos de disociación, tanto en la región del  $\text{CO}_2$  gas como en la del  $\text{CO}_2$  líquido, se obtienen durante el calentamiento lento del sistema. Los experimentos se llevan a cabo a 5, 10 y 17 % p/p de concentración de  $\text{MgSO}_4$ , aprovechando las aproximaciones teóricas previas sobre la



influencia de esta sal para comparar los resultados del laboratorio (Prieto-Ballesteros et al., 2005) (Fig. 5.1.1).

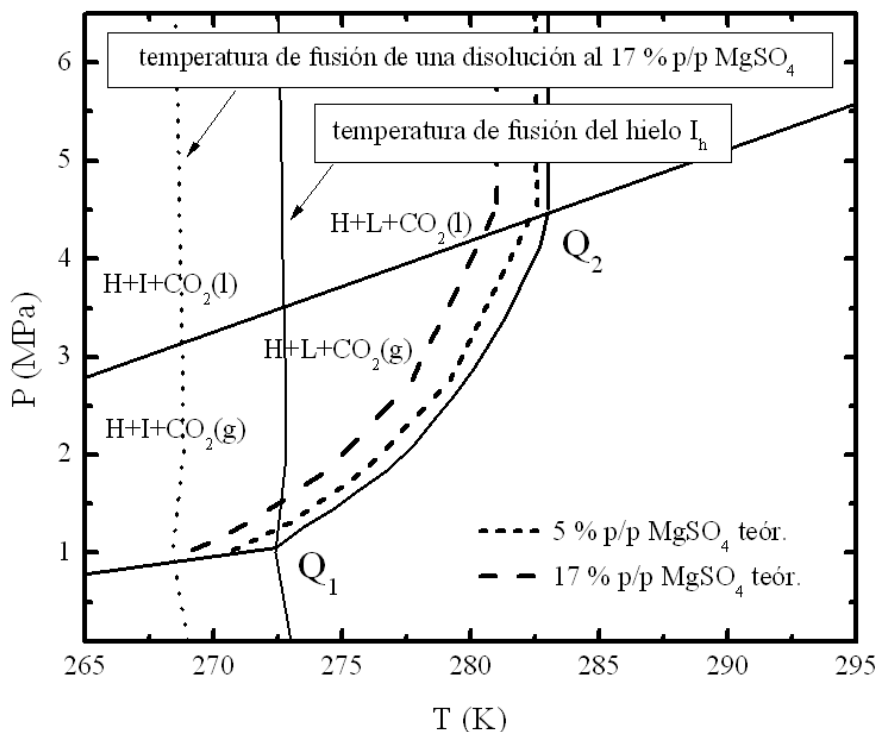


Fig. 5.1.1. Diagrama de fases del sistema binario H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. Las líneas de rayas indican el desplazamiento teórico a menores temperaturas de la curva de equilibrio de estabilidad del clatrato de CO<sub>2</sub> cuando se introduce MgSO<sub>4</sub> en el sistema. H: clatrato de CO<sub>2</sub>, L: disolución acuosa, I: hielo I<sub>h</sub>, Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub>: puntos cuádruples del sistema.

La composición eutéctica del sistema binario MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O en condiciones estándar de la Tierra ocurre al 17 % p/p de sal (Fig. 5.1.2). Sin embargo, se han añadido experimentos con 30 % p/p de MgSO<sub>4</sub> porque algunos autores han sugerido que la diferenciación de Europa da lugar a soluciones sobresaturadas, fruto del lixiviado de condritas carbonáceas (Kargel, 1991; Kargel et al., 2000). Diversas fases minerales se estabilizan durante el enfriamiento de las salmueras en función de la concentración inicial de sulfato, como se vio en el capítulo 3. El cambio de las fases ocurrido durante la evolución del sistema da lugar a variaciones de volumen, que se evalúan por su posible repercusión en la geología. Estas transformaciones minerales y procesos de fusión tienen lugar en el interior de Europa, y pueden ser la causa de perturbaciones locales en algunas partes de la corteza.

Cabe recordar que el porcentaje de cada fase a cada composición (5, 17 y 30 % p/p) se calcula en el diagrama de fases binario (Fig. 5.1.2) aplicando la “regla de la palanca”.

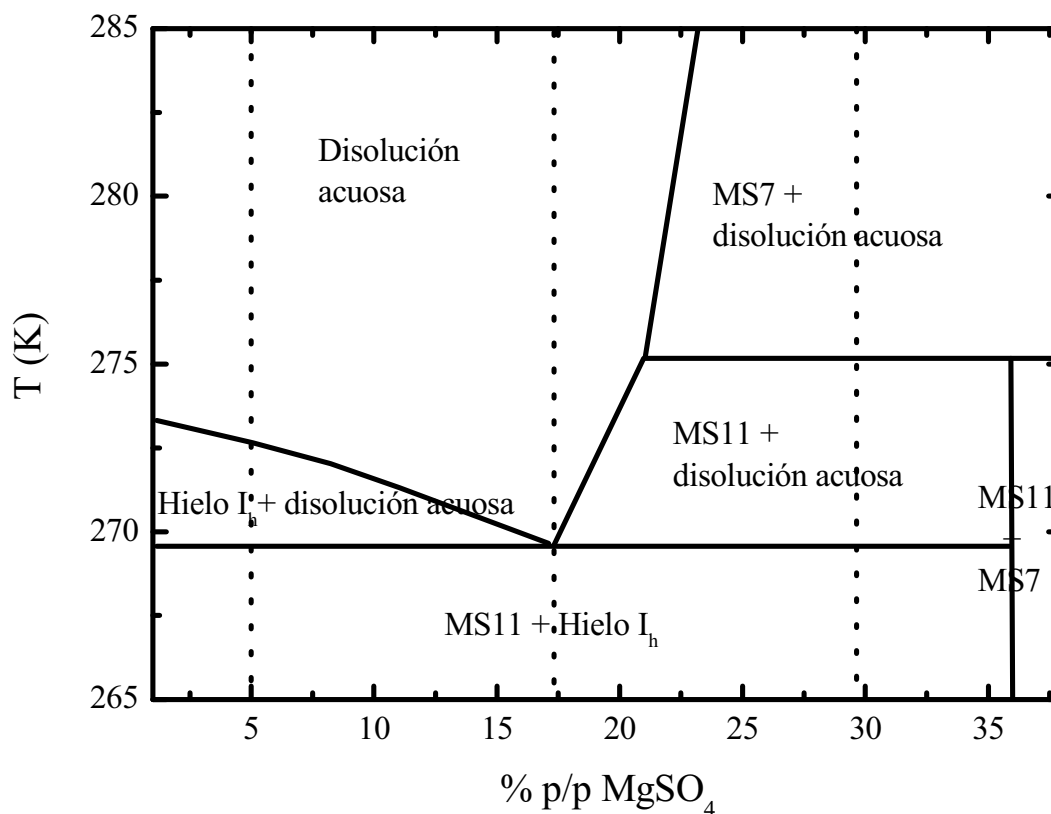


Fig. 5.1.2. Diagrama de fases del sistema binario  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4$ . Las líneas de puntos señalan el camino recorrido por cada sistema estudiado con distinta concentración salina.

## 5.2. Materiales y métodos

Los reactivos usados para realizar los experimentos son epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99.5\%$  de pureza, Sigma-Aldrich, US), agua mili-Q, con TOC menor de 5-10 ppb y resistividad mayor de  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ , 99.998 % de pureza, Praxair, EEUU).

El método para sintetizar los clatratos a partir de soluciones sólidas de  $\text{MgSO}_4$  comienza con la preparación de la correspondiente disolución acuosa para cada concentración de sal, la cual se congela y pulveriza a continuación. Una vez que se obtiene el sólido en polvo, se introduce en la celda de presión HPPEC previamente

## *Asociaciones minerales relevantes en la corteza y sus efectos en la actividad geológica*

---

termostatzada a 268 K. Esta temperatura se toma como la temperatura inicial del experimento. Seguidamente, se inyecta el CO<sub>2</sub> gas a 3 MPa durante 30 minutos, que es la presión en la que el CO<sub>2</sub> permanece en fase gaseosa a dicha temperatura. La difusión del gas a través de un sólido pulverizado es más homogénea que desde el estado líquido, donde aparecen gradientes del contacto gas/líquido. Tras cerrar la botella de gas, el sistema se mantiene a 268 K 24 horas para favorecer la transformación del hielo de agua a clatrato. Para obtener los puntos de disociación dentro de la región del CO<sub>2</sub> líquido, el sistema se presuriza con CO<sub>2</sub> a un rango de presiones de 3.5 a 6 MPa a 268 K después de la estabilización de las fases minerales. El último paso es calentar el sistema a 0.5 K/h para cruzar el campo de estabilidad del clatrato y obtener los correspondientes valores de disociación de clatrato para las diferentes concentraciones de sal.

Con el fin de cuantificar la cantidad de MgSO<sub>4</sub> en estos experimentos, se hace una calibración a 0.1 MPa con cinco disoluciones de concentración 4, 8, 12, 20 y 30 % p/p (Fig. 5.2.1). El correspondiente pico se ajusta a una curva Gaussiana con un factor de correlación mayor de 0.99. La concentración de sal se calcula de la relación de intensidades del pico del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $I_s$ ) y el área integrada de la banda de tensión O-H ( $I_{OH}$ ), i.e.  $I_s/I_{OH}$ , puesto que el uso del punto isobéptico es solamente válido para el estado líquido. Los puntos se ajustan a una ecuación de segundo grado:

$$\% p/p = ((10966 \pm 973) * (I_s/I_{OH})) + ((3.9 * 10^6 \pm 6.8 * 10^5) * ((I_s/I_{OH})^2)) \quad (\text{Ec. 5.2.1})$$

Se utilizan tres parámetros para detectar la formación del clatrato: la bajada de presión en el sistema, el aumento en la concentración de sal en la disolución remanente, y los cambios en las frecuencias Raman de los picos de Fermi de la molécula de CO<sub>2</sub>. Cuando el clatrato se estabiliza, el volumen del sistema disminuye por la inclusión de las moléculas de gas dentro de las cavidades de la caja cristalina, mientras la sal, que no forma parte de la estructura clatrato, es expulsada y se concentra en la disolución remanente.

El punto de desestabilización del clatrato se detecta también a partir de los mismos parámetros químico-físicos pero en sentido inverso. En este caso, la completa desestabilización del clatrato de CO<sub>2</sub> sucede cuando la presión deja de subir a la vez que

baja la temperatura, puesto que la disociación del clatrato es una reacción endotérmica. Después de esto, la presión vuelve a subir debido a la expansión del gas. Sin embargo, en un rango de temperatura entre 282 y 287 K, dependiendo de la cantidad de agua disponible al final del calentamiento de cada sistema, la presión vuelve a bajar porque parte del gas se disuelve en el sistema acuoso.

Los cambios que sufren las moléculas de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_2$  se analizan por espectroscopía Raman durante los procesos de formación/disociación del clatrato. La banda de tensión simétrica O-H es útil para identificar los distintos minerales hidratados estabilizados a 268 K en función de la concentración de sal.

Para la interpretación de los espectros de las fases sólidas correspondientes a los sulfatos hidratados, éstos se comparan con estudios previos de Genceli et al. (2007).

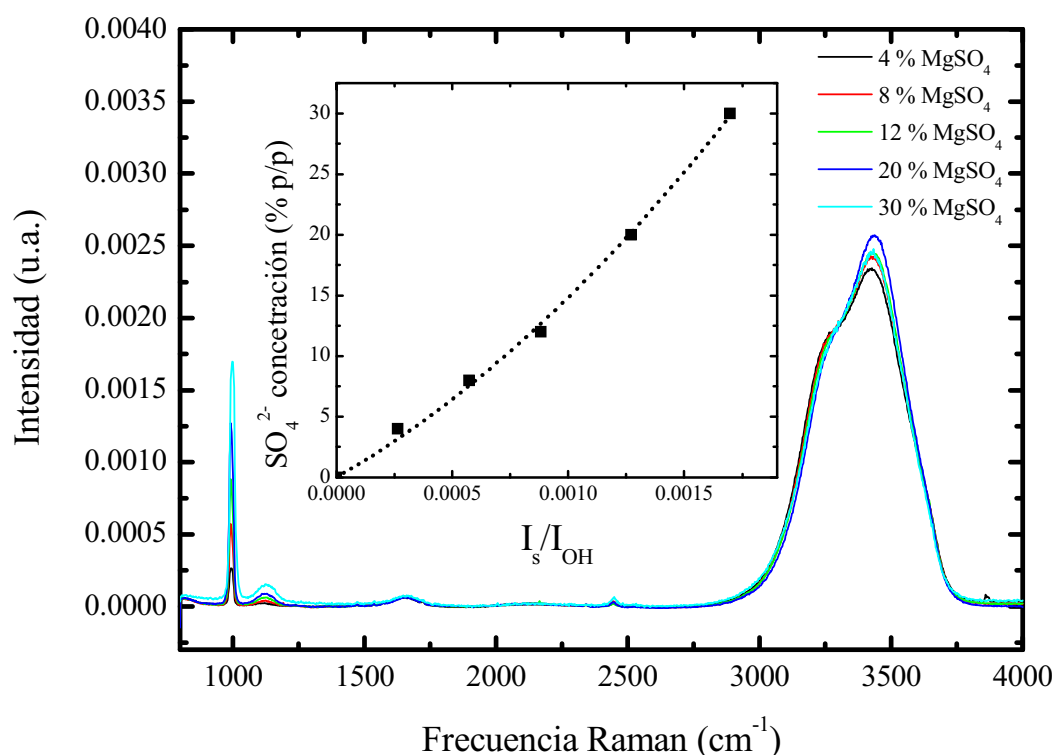


Fig. 5.2.1. Espectros de cinco disoluciones acuosas de  $\text{MgSO}_4$  y recta de calibración obtenida (gráfico insertado).

### **5.3. Resultados**

El diagrama de fases (Fig. 5.1.2) nos indica que:

- Si la concentración inicial de la disolución acuosa es 5 % p/p, a 268 K, el sólido que se obtiene está formado por 86 % p/p de mezcla hielo de agua/clatrato de CO<sub>2</sub> y 14 % p/p de meridianita. Por encima de 269 K, la meridianita se funde incongruentemente y la composición de la asociación mineral cambia a 71 % p/p de mezcla hielo de agua/clatrato de CO<sub>2</sub> y 29 % p/p de disolución acuosa. El hielo de agua restante se funde a 272 K.

- Al 17 % p/p de MgSO<sub>4</sub>, el sólido en equilibrio tiene una composición de 53 % p/p de mezcla hielo de agua/clatrato de CO<sub>2</sub> y 47 % p/p de meridianita. A excepción del clatrato de CO<sub>2</sub>, el resto de las fases sólidas se funden al principio del calentamiento, a 269 K, y no forman más minerales por encima de dicha temperatura.

- Al 30 % p/p de MgSO<sub>4</sub>, el sistema está sobresaturado en sal y la meridianita se forma en una cantidad notable, en torno a 83 % p/p con respecto al hielo de agua/clatrato de CO<sub>2</sub> (17 % p/p). Entre 269 K y 275 K, la composición del sistema supersaturado cambia a 68.4 % p/p de meridianita y 31.6 % p/p de hielo de agua/clatrato de CO<sub>2</sub>. En condiciones de equilibrio, la meridianita se transforma a epsomita a 275 K, la cual es estable hasta 300 K. Por encima de 275 K el sistema está formado por 32.1 % p/p de epsomita y 67.9 % p/p de agua/clatrato de CO<sub>2</sub>. Como la epsomita es estable a mayores temperaturas que el clatrato de CO<sub>2</sub>, su presencia o ausencia tiene una marcada influencia en la disociación del clatrato puesto que varía la cantidad de moléculas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y CO<sub>2</sub> disponibles en la disolución acuosa. Consecuentemente, el sistema supersaturado se evalúa tanto en condiciones de equilibrio como de no-equilibrio. El calentamiento para este sistema se realiza a 0.5 K/h y, además, a 6 K/h.

Los espectros Raman del sistema a 268 K y 3 MPa a 0, 5, 17 y 30 % p/p de MgSO<sub>4</sub> se muestran en las figuras 5.3.1 y 5.3.2. El análisis de la segunda derivada de cada espectro se presenta en los gráficos insertados en dichas figuras, donde es posible apreciar que la señal Raman está formada por dos contribuciones, la del CO<sub>2</sub> gas y la de

la molécula encerrada en el clatrato (ver Anexo C, apartado 2), tal y como el diagrama de fases indica. Una vez que se añade el CO<sub>2</sub> a la mezcla formada por hielo de agua y meridianita, parte de los cristales de hielo se convierten a clatrato. Cuando la concentración de MgSO<sub>4</sub> aumenta, se forma menos cantidad de clatrato porque hay una disminución de la cantidad de hielo disponible. Así pues, para cada concentración de sal se aprecian las siguientes características en los correspondientes espectros Raman:

- Para los casos a concentraciones de 0 y 5 % p/p de sal, en la región de tensión simétrica O-H se observa un máximo a 3150 cm<sup>-1</sup> cuando el clatrato de CO<sub>2</sub> se ha estabilizado (Fig. 5.3.1. A-B). Este máximo aparece a 3138 cm<sup>-1</sup> en el caso del hielo I<sub>h</sub> (ver Anexo C, Fig. C4.A). En teoría, la meridianita puede estabilizarse al 5 % p/p de sal, pero en una proporción del 14 % p/p respecto al hielo de agua y al clatrato de CO<sub>2</sub>, y no se observa en el espectro Raman. El pico a 983 cm<sup>-1</sup> corresponde con la señal del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> acuoso.

- Sin embargo, a concentraciones del 17 % p/p de sal, la formación de meridianita en presencia de hielo de agua y clatrato de CO<sub>2</sub> se detecta claramente (Fig. 5.3.2.A). El espectro Raman de la meridianita se caracteriza por el desplazamiento del pico del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a mayores frecuencias, la aparición de modos adicionales alrededor de 1100 cm<sup>-1</sup> y una banda dominante a 3395 cm<sup>-1</sup>. Cabe mencionar que en los espectros también se reconoce cierta cantidad de epsomita metaestable puesto que la señal SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aparece a 986 cm<sup>-1</sup> (la frecuencia correspondiente a la epsomita) mientras que para la meridianita este modo es a 990 cm<sup>-1</sup>.

- Al 30 % p/p de sal, la meridianita es el componente predominante de la asociación mineral (Fig. 5.3.2.B), y el clatrato se detecta solamente a partir de las señales Raman del CO<sub>2</sub>, pero no en la zona de tensión simétrica O-H.

La evolución con el calentamiento del sistema se estudia en cada caso particular también por espectroscopía Raman (Figs. 5.3.3 y 5.3.4).

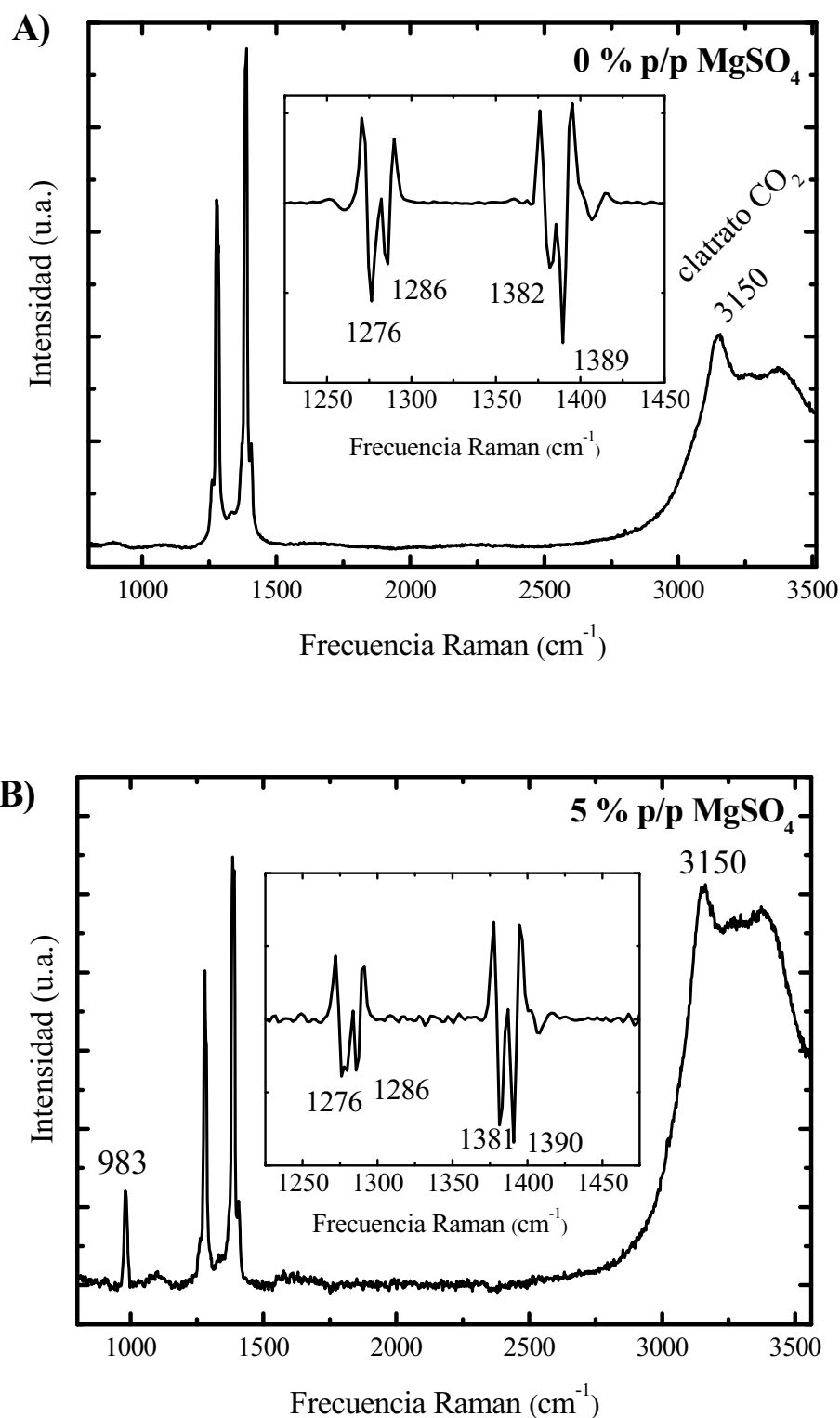


Fig. 5.3.1. Espectros Raman del sistema  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{CO}_2$ , a 268 K y 3 MPa (condiciones iniciales). A: 0 % p/p  $\text{MgSO}_4$ ; B: 5 % p/p  $\text{MgSO}_4$ . Los respectivos análisis de la segunda derivada de los picos de Fermi de  $\text{CO}_2$  se muestran en los gráficos insertados, en los cuales se aprecian ambas contribuciones, del  $\text{CO}_2$  en la caja clatrato y del  $\text{CO}_2$  gas. La zona de tensión O-H indica que el principal componente del sistema tanto en A y como en B es el clatrato.

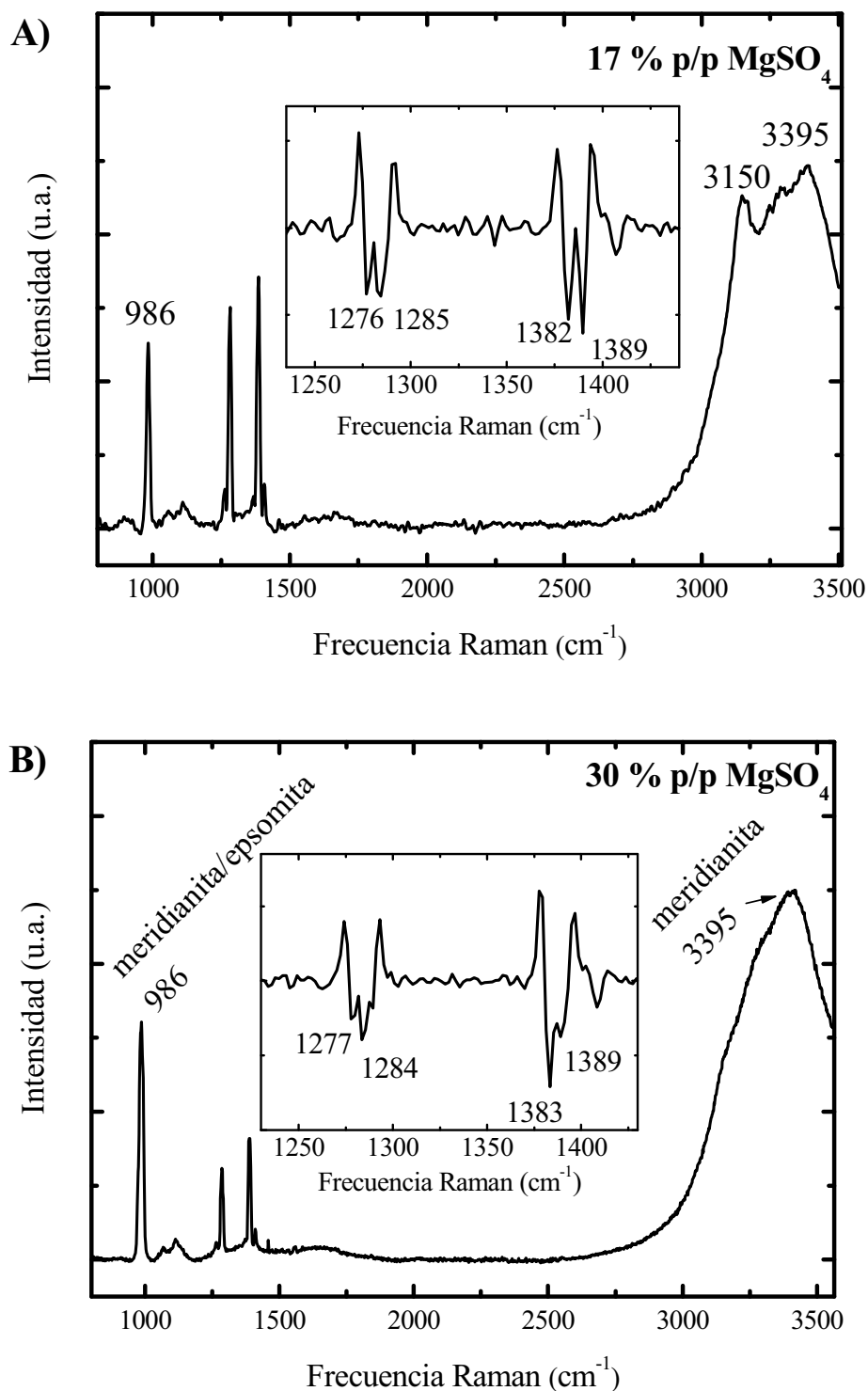


Fig. 5.3.2. Espectros Raman del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{MgSO}_4$ , a 268 K y 3 MPa (condiciones iniciales). A: 17 % p/p  $\text{MgSO}_4$ ; B: 30 % p/p  $\text{MgSO}_4$ . Los respectivos análisis de la segunda derivada de los picos de Fermi de  $\text{CO}_2$  se muestran en los gráficos insertados, en los cuales se aprecian ambas contribuciones, del  $\text{CO}_2$  en la caja clatrato y del  $\text{CO}_2$  gas. Al 17 % p/p de sal, se observa la presencia de clatrato y meridianita en la zona de tensión simétrica O-H. Al 30 % p/p de sal, la meridianita aparece como el principal compuesto del sistema.



En el momento en el que ocurre la disociación del clatrato de CO<sub>2</sub> en sistemas con concentraciones de sal menores del valor de saturación (5 % p/p y 17 % p/p), la concentración de sulfato vuelve hasta su valor inicial puesto que la disolución acuosa se enriquece de nuevo en moléculas de H<sub>2</sub>O (Fig. 5.3.3). El CO<sub>2</sub>, una vez fuera del campo de estabilidad del clatrato se disuelve en la disolución acuosa. Esto puede verse en los espectros, en donde los picos de Fermi decrecen en intensidad y se desplazan de modo que se separan en frecuencia.

Para los casos más concentrados (Fig. 5.3.4), se hacen dos tipos de experimentos cambiando la velocidad de calentamiento (0.5 y 6 K/h). Cuando el calentamiento se realiza de forma lenta, cerca del equilibrio, la concentración de sulfato cae a un valor menor del inicial, porque la epsomita precipita y se mantiene estable hasta unos 300 K. Sin embargo, si el calentamiento se realiza rápidamente, se fuerza la metaestabilidad de la meridianita y la epsomita no se estabiliza. Como la meridianita retiene un alto número de moléculas de H<sub>2</sub>O, el efecto global es que la concentración de sulfato permanece alta en la disolución líquida residual. Así, ante un calentamiento rápido la disociación del clatrato tiene lugar a menores temperaturas.

El aumento en la concentración de sulfato tras la formación del clatrato de CO<sub>2</sub> en todos los experimentos se muestra en la tabla 5.3.1. La tendencia general observada es un incremento del sulfato entre el 25 % y el 45 %, en el rango estudiado de presión y temperatura.

Los datos de presión en función del tiempo se registran con el fin de obtener los cambios de volumen debidos a las transformaciones minerales y el punto de disociación del clatrato de CO<sub>2</sub> (Figs. 5.3.5 y 5.3.6). La desestabilización del clatrato, seguida de la segregación del gas debido al aumento de temperatura, provoca la subida de la presión desde el inicio del calentamiento. Una inflexión en la curva de presión significa que un mineral se ha fundido o se ha transformado de manera incongruente. Atendiendo a esta relación se observa lo siguiente:

- En concentraciones de subsaturación (5 % p/p de sal), la pequeña cantidad de meridianita inicialmente presente se disuelve incongruentemente a 269 K. Durante la

primera hora del calentamiento, la presión total aumenta por la segregación del gas debido al aumento de temperatura y al comienzo de la disociación del clatrato. A 272 K, se nota una suave inflexión en la curva de presión, provocada por la fusión del hielo de agua. Si no hubiese clatratos estabilizados en el sistema, esta sería la temperatura de la línea *liquidus* (temperatura a la cual el sólido empieza a fundirse bajo condiciones de equilibrio). A partir de este punto, el sistema está formado por clatrato de CO<sub>2</sub> y la disolución acuosa sulfatada. La completa disociación del clatrato se observa a 282.5 K y 4.5 MPa. En este punto, la presión permanece constante durante 2 horas al mismo tiempo que la temperatura del sistema disminuye debido al carácter endotérmico de la reacción de disociación. Cuando la reacción finaliza, la presión vuelve a aumentar por la expansión del gas con la temperatura (Fig. 5.3.5.A).

- Como se mencionó antes, cuando la concentración de MgSO<sub>4</sub> es 17 % p/p, la asociación mineral de meridianita y hielo de agua se funde por completo a 269 K, permaneciendo el clatrato como la única fase sólida del sistema hasta 281.5 K y 5.3 MPa. A 269 K, se aprecia una importante disminución de la presión de aproximadamente unos 0.6 MPa, puesto que el volumen de la disolución líquida es menor que su forma sólida. Tras este suceso, la presión comienza a subir. De forma similar que en el caso del sistema subsaturado, la completa disociación de clatrato se aprecia por el incremento nulo de presión durante 1 hora (menor cantidad de clatrato se estabiliza a 17 % p/p de sal) con una disminución en la temperatura (Fig. 5.3.5.B).

- En el calentamiento lento al 30 % p/p de MgSO<sub>4</sub>, cierta cantidad de hielo de agua se funde a 269 K. A 275 K, un cambio en la pendiente de la curva indica la transición de meridianita a epsomita, puesto que la última fase tiene menos volumen (Fig. 5.3.6.A). Por otra parte, cuando el calentamiento se lleva a cabo más rápido, la transformación mineral no tiene lugar y la inflexión en la curva de presión a 276 K y 5.9 MPa se debe a completa desestabilización del clatrato (Fig. 5.3.6.B).

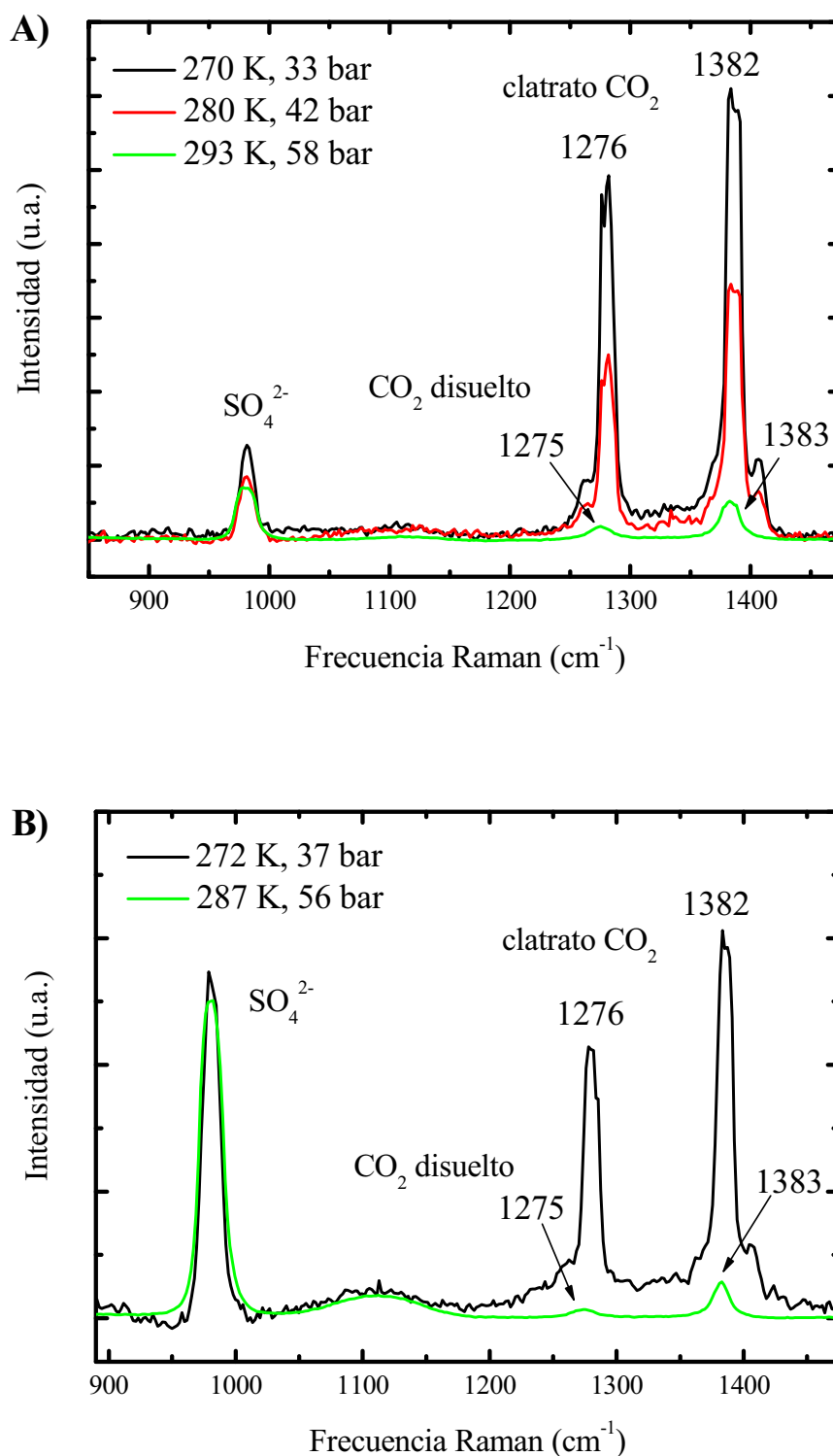


Fig. 5.3.3. Espectros Raman tomados durante el calentamiento del sistema subsaturado (5 % p/p MgSO<sub>4</sub>) (A) y con 17 % p/p MgSO<sub>4</sub> (B). Después de la disociación del clatrato, el pico SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> disminuye en intensidad y las frecuencias del CO<sub>2</sub> se separan. Los picos Raman indicados corresponden a las contribuciones del CO<sub>2</sub> en el clatrato y al CO<sub>2</sub> disuelto, pero en el análisis de la segunda derivada las correspondientes al CO<sub>2</sub> gas o líquido también se observan, dependiendo de la presión, como se muestra en las figuras 5.3.1 y 5.3.2.

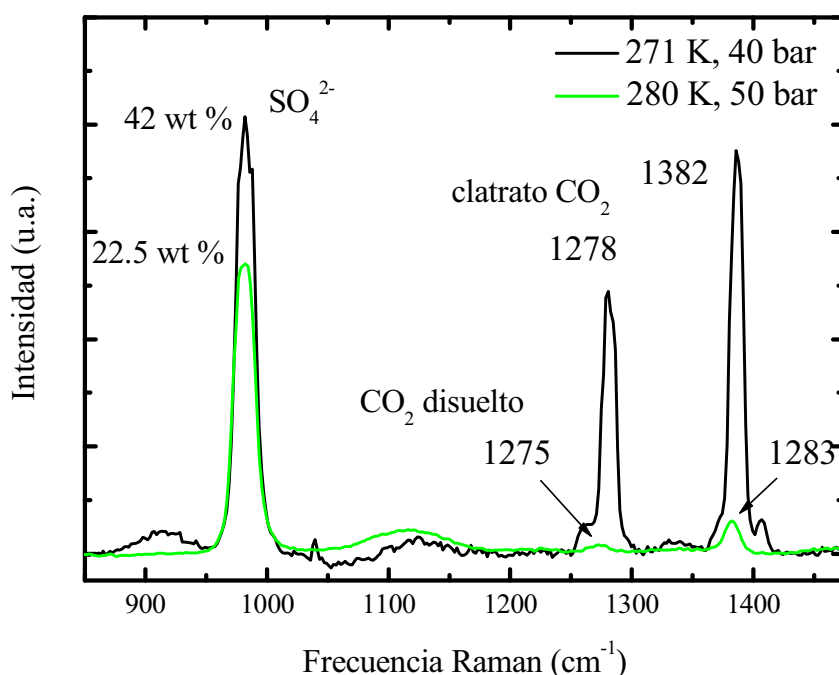


Fig. 5.3.4. Espectros Raman obtenidos durante el calentamiento del sistema supersaturado (30 % p/p  $\text{MgSO}_4$ ). Cuando el clatrato de gas está presente, la sal se concentra en la disolución acuosa residual a valores próximos a 40 % p/p. Si el calentamiento es rápido, esta concentración no varía hasta la completa desestabilización del clatrato; a una velocidad de calentamiento lento, esta concentración cae hasta aproximadamente un 20 % p/p debido a la precipitación de epsomita. Los picos Raman indicados corresponden a las contribuciones del  $\text{CO}_2$  en el clatrato y al  $\text{CO}_2$  disuelto, pero en el análisis de la segunda derivada también se observan las señales correspondientes al  $\text{CO}_2$  gas o líquido, dependiendo de la presión, en las figuras 5.3.1 y 5.3.2.

## 5.4. Discusión

Manteniendo la premisa de que los compuestos químicos del sistema de estudio están presentes en el interior de Europa, los resultados de estos experimentos permiten distinguir algunos fenómenos geológicos que pueden ocurrir en el satélite si se analizan en términos de cambios de volumen de las fases.

El diagrama de fases del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{MgSO}_4-\text{CO}_2$ , con los puntos de disociación de clatrato experimentales obtenidos (círculos) en las disoluciones con 5, 17 y 30 % p/p de  $\text{MgSO}_4$ , se muestra en la figura 5.4.1. Se confirma que la presencia del  $\text{MgSO}_4$  provoca una disminución en la curva de equilibrio de temperatura menor que otras sales, como  $\text{NaCl}$ , como consecuencia de la menor afinidad electrónica por el agua de los iones  $\text{Mg}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  respecto a los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ .

### ***Asociaciones minerales relevantes en la corteza y sus efectos en la actividad geológica***

Los cambios de volumen que han tenido lugar a lo largo de la evolución de cada solución (5, 17 y 30 % p/p) se calculan a partir de los volúmenes molares de cada componente (Bakker et al., 1996; Marion et al., 2005), en ausencia y presencia de clatrato de CO<sub>2</sub>. En el último caso se asume que todo el hielo se convierte en clatrato de CO<sub>2</sub>. Los volúmenes molares obtenidos de cada fase se muestran en la tabla 5.4.1.

<b>Concentración inicial sulfato (% p/p)</b>	<b>Concentración final sulfato (% p/p)</b>	<b>Incremento total sulfato (%)</b>	<b>Temperatura de equilibrio (K)</b>	<b>Presión de equilibrio (MPa)</b>
5	7.6	34	283	4.6
5	8.1	38	282.5	4.5
5	7	29	279.7	2.8
5	5.8	14	279.4	2.5
5	9	44	276.4	1.9
5	5.6	11	274.6	1.7
17	23.1	26	281.5	5.3
17	25	32	281.5	4.7
17	24	29	279	3.4
17	23.5	28	278	3.2
17	25.1	32	278.5	3.0
17	31	45	275.2	2.2
17	26.8	37	275	2.1
30	44.4	32	276	5.9
30	40.4	26	278.3	5.7
30	42	29	281	5.1

Tabla 5.3.1. Aumento de la concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en cada experimento.

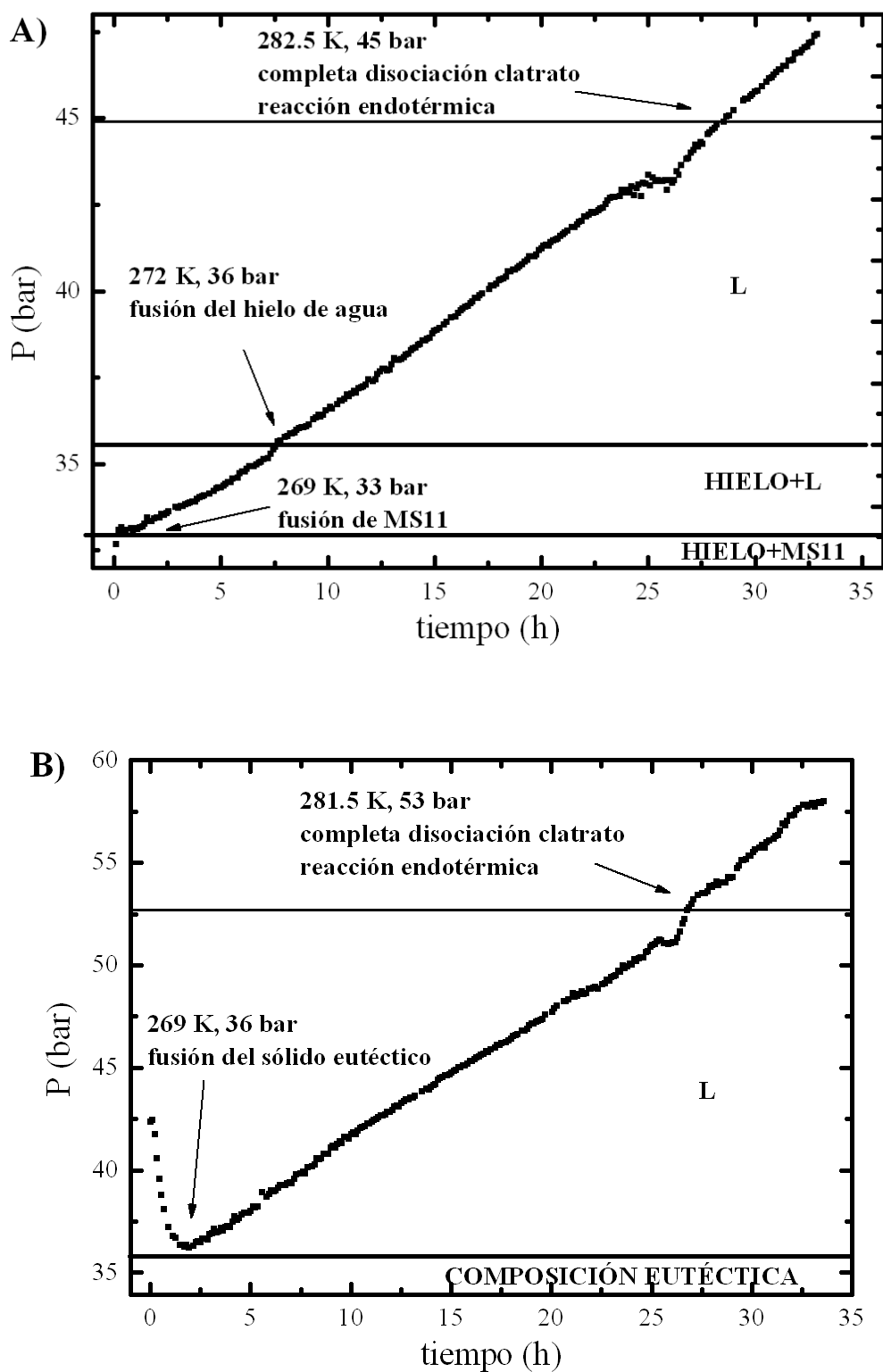


Fig. 5.3.5. Evolución de la presión con el tiempo para los sistemas con 5 % p/p  $\text{MgSO}_4$  (A) y con 17 % p/p  $\text{MgSO}_4$  (B) utilizando una velocidad de calentamiento de 0.5 K/h. HIELO: hielo de agua  $\text{I}_h$ , MS11: meridianita, L: disolución acuosa.

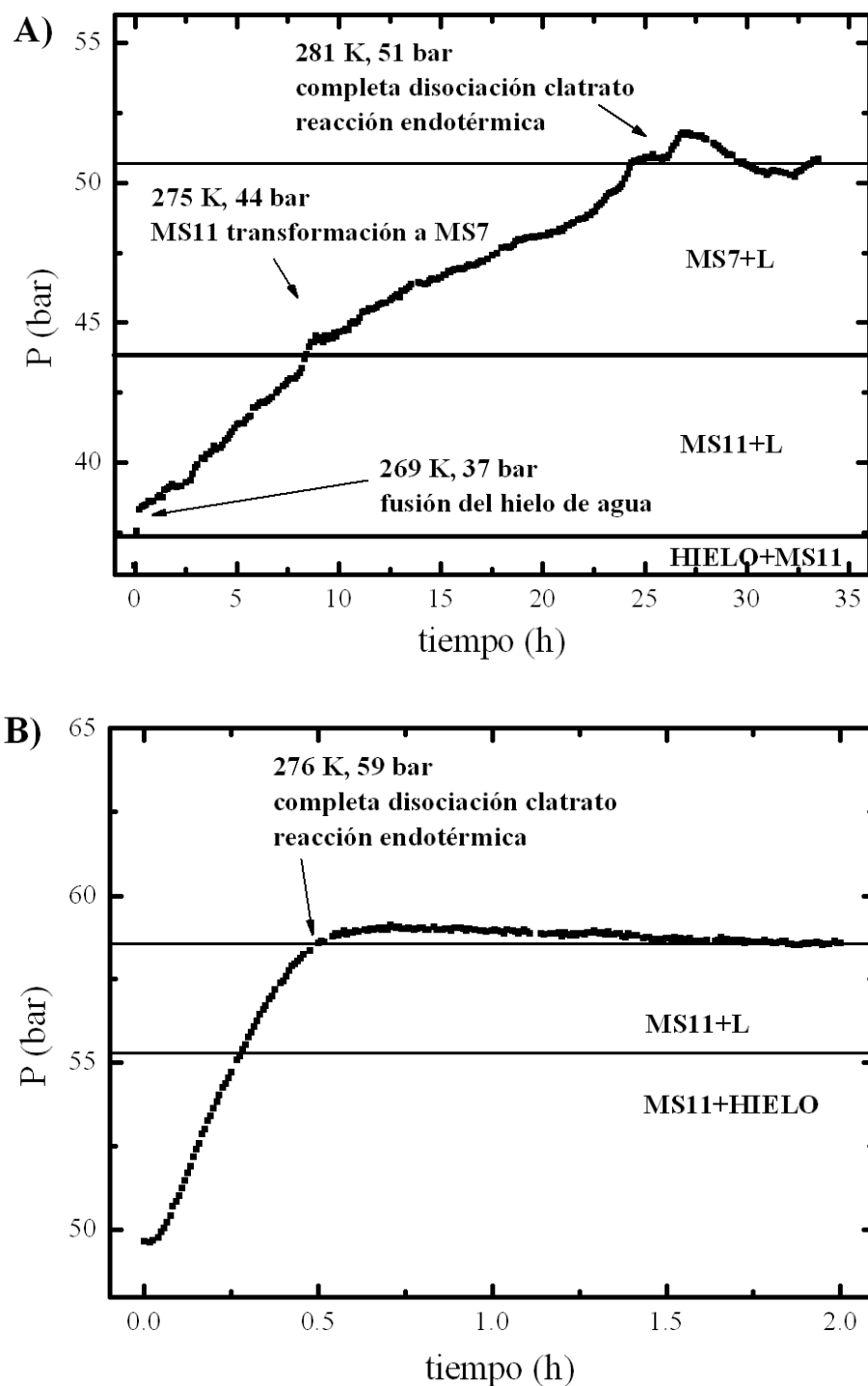


Fig. 5.3.6. Evolución de la presión con el tiempo para los sistemas con 30 % p/p  $\text{MgSO}_4$  utilizando una velocidad de calentamiento de 0.5 K/h (A) y de 6 K/h (B). HIELO: hielo de agua  $\text{I}_h$ , MS11: meridianita, MS7: epsomita, L: disolución acuosa.

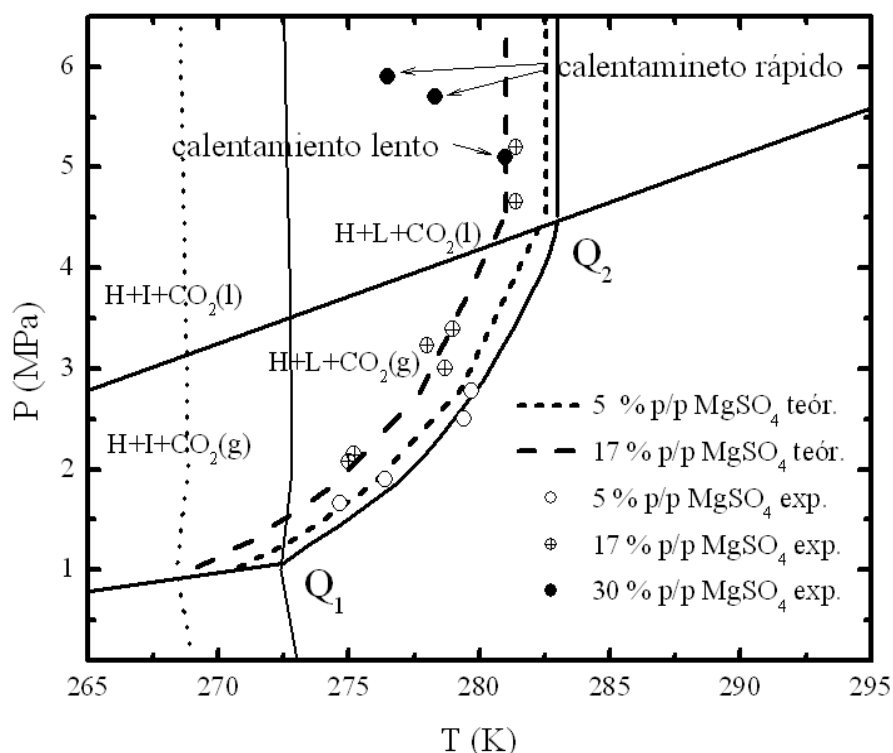


Fig. 5.4.1. Diagrama de fases del sistema ternario  $\text{H}_2\text{O}-\text{MgSO}_4-\text{CO}_2$  que muestra los puntos experimentales obtenidos (círculos) de disociación del clatrato a 5, 17 y 30 % p/p de concentración de sulfato. Las líneas de rayas son los valores teóricos obtenidos por Prieto-Ballesteros et al. (2005) para concentraciones de sulfato a 5 y 17 % p/p. La línea de puntos es el punto de fusión cuando de la disolución eutéctica y la línea sólida es el punto de fusión del hielo puro. H: clatrato de  $\text{CO}_2$ , L: disolución acuosa, I: hielo  $\text{I}_h$ .

Para las tres concentraciones, el volumen es obviamente menor si el clatrato de  $\text{CO}_2$  reemplaza el hielo de agua.

- Al 5 % p/p de  $\text{MgSO}_4$ , el cambio de volumen es positivo tan pronto como la meridianita se disuelve a 269 K. No obstante, cuando el hielo se funde a 272 K, el cambio de volumen es negativo si no existe clatrato de  $\text{CO}_2$  en el sistema, pero permanece constante cuando está presente puesto que la disociación del clatrato ocurre a mayores temperaturas.

- Para el experimento al 17 % p/p de  $\text{MgSO}_4$ , todo el sistema está en fase líquida por encima de 269 K si el clatrato de  $\text{CO}_2$  no está presente, y el cambio de volumen desde el estado sólido al líquido es negativo. Sin embargo, si todo el hielo se convierte en



## *Asociaciones minerales relevantes en la corteza y sus efectos en la actividad geológica*

---

clatrato de CO<sub>2</sub>, el cambio de volumen es positivo cuando la asociación meridianita y hielo de agua se funde.

- Partiendo de la disolución supersaturada, en ausencia de clatrato, el hielo de agua se funde a 269 K y el volumen se reduce. Pero si el clatrato de CO<sub>2</sub> sustituye totalmente al hielo de agua, el cambio de volumen resultante es negativo. Cuando la meridianita se transforma en epsomita a 275 K, tiene lugar un cambio de volumen negativo en ambos casos, pero más pronunciado cuando el clatrato de CO<sub>2</sub> se encuentra en el sistema.

Como se puede ver en la tabla 5.4.1, la influencia del CO<sub>2</sub> sobre el volumen total del sistema H<sub>2</sub>O-MgSO<sub>4</sub> en las condiciones del interior de Europa es muy notorio. Las diferencias de estructura cristalina entre el hielo y el clatrato de CO<sub>2</sub> hacen que los cambios de volumen esperados de ciertas transformaciones de fase entre sulfatos tengan lugar en el sentido contrario de lo esperado. Incluso cuando el cambio sigue la misma tendencia en ausencia y presencia de clatrato, si hay clatrato de CO<sub>2</sub> la magnitud del cambio de volumen se ve incrementada. Estos cambios en volumen podrían producir formaciones claramente visibles en la superficie de Europa. Si afectan a una porción importante de los materiales en la corteza, entonces dichos cambios de volumen provocarán tensiones en su interior, dando lugar a la generación de estructuras geológicas diversas. Una disminución del volumen de los materiales podría provocar el colapso de las capas situadas por encima. En el sentido contrario, un aumento de volumen podría imponer tensión en el área circundante y de ese modo producir relieves positivos y fracturas en la corteza. Hogenboom et al. (1997) a partir de experimentos llevados a cabo sobre el sistema binario H<sub>2</sub>O-MgSO<sub>4</sub> proponen que la transformación de los minerales hidratados puede explicar la fracturación de la superficie de Ganímedes como consecuencia de la expansión en volumen del sulfato hidratado. En la Tierra, se pueden encontrar análogos de este tipo de procesos en zonas donde se encuentran depósitos ricos en sulfato de calcio cerca de la superficie, como en la costa del Golfo Pérsico. En estos depósitos tienen lugar reacciones de hidratación/deshidratación entre el yeso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) y la anhidrita (CaSO<sub>4</sub>), que pueden producir cambios de volúmenes de hasta un 60 % (Azam, 2007).

## Capítulo 5

	V (mezcla sólida) 86%hielo/clat+14%MS11	V (hielo/clat + L <sup>a</sup> ) 71%hielo/clat+29%L	V (L <sup>a</sup> /clat.) 100% L/clat
HIELO	102.9	121.5	96
CLATRATO	23	38.3	38.3

	V (mezcla sólida) 53%hielo/clat+47%MS11	V (L <sup>b</sup> /clat.) 100% L/clat
HIELO	89.9	83.7
CLATRATO	40.8	47.6

	V (mezcla sólida) 17%hielo/clat+83%MS11	V (MS11 + L <sup>c</sup> /clat.) 32%L/clat+68%MS11	V (MS7 + L <sup>c</sup> /clat.) 32%L/clat+68%MS7
HIELO	75.7	69.6	66.9
CLATRATO	60.2	52	29.5

Tabla 5.4.1. Volúmenes molares (cm<sup>3</sup>/mol) de las asociaciones minerales que se forman durante la evolución de las disoluciones acuosas al 5, 17 y 30 % p/p de MgSO<sub>4</sub>, en ausencia y presencia de clatrato de CO<sub>2</sub>. Los volúmenes molares usados son 18.2 cm<sup>3</sup>/mol para el agua líquida, 19.5 cm<sup>3</sup>/mol para el hielo de agua, 22.6 cm<sup>3</sup>/mol para el clatrato de CO<sub>2</sub>, 146.7 cm<sup>3</sup>/mol para la epsomita y 220.5 cm<sup>3</sup>/mol para la meridianita; y los pesos moleculares son 18 g/mol para el agua y el hielo, 147.5 g/mol para el clatrato de CO<sub>2</sub> (tomando como fórmula general aproximada la del clatrato con todas las cavidades ocupadas CO<sub>2</sub>·5.75H<sub>2</sub>O), 246.6 g/mol para epsomita y 318.6 g/mol para meridianita. clat: clatrato de CO<sub>2</sub>, MS7: epsomita, MS11: meridianita. L<sup>a</sup>: disoluciones acuosas de 5 % p/p MgSO<sub>4</sub>; L<sup>b</sup>: disoluciones acuosas de 17 % p/p MgSO<sub>4</sub>; L<sup>c</sup>: disoluciones acuosas de 30 % p/p MgSO<sub>4</sub>

Las formaciones geológicas que se generan cuando los criomagmas salinos se congelan, con y sin presencia de CO<sub>2</sub>, se resumen en la tabla 5.4.2. Los dos casos más extremos han sido calculados como sigue: i) El enfriamiento de un criomagma enriquecido con CO<sub>2</sub> compuesto de 5 % p/p de MgSO<sub>4</sub> podría sufrir una reducción de volumen del 40 % vol. cuando se congela, asumiendo que todo el hielo se ha convertido en clatrato de CO<sub>2</sub>, y ii) El enfriamiento de un criomagma enriquecido con CO<sub>2</sub> formado por 30 % p/p de MgSO<sub>4</sub> podría implicar un aumento de volumen del 52 % vol. Estos cambios de volumen, junto con el hecho de que tanto la cristalización de los clatratos de CO<sub>2</sub> como de los hidratos de MgSO<sub>4</sub> son procesos exotérmicos que podrían contribuir a la activación de la dinámica de la corteza de hielo.

En la tabla 5.4.2 sólo se muestran los casos ideales, asumiendo la total ausencia o presencia de clatrato en la asociación mineral. Sin embargo, como Sloan and Koh (2008) remarcan, la proporción de clatrato de CO<sub>2</sub> formado con respecto al hielo varía, incluso bajo las mismas condiciones experimentales debido a la alta metaestabilidad y, como consecuencia, el cambio volumen teóricamente esperado debe fluctuar también.

***Asociaciones minerales relevantes en la corteza y sus efectos en la actividad geológica***

		<b>VOLUMEN DISOLUCIÓN LÍQUIDA (cm<sup>3</sup>/mol)</b>	<b>VOLUMEN MEZCLA SÓLIDA (cm<sup>3</sup>/mol)</b>	<b>CAMBIO DE VOLUMEN</b>	<b>ESTRUCTURA GEOLÓGICA FORMADA</b>
5 % p/p MgSO <sub>4</sub>	HIELO	96	103	(+)	Fractura Relieve +
	CLATRATO	38	23	(-)	Colapso
17 % p/p MgSO <sub>4</sub>	HIELO	84	90	(+)	Fractura Relieve +
	CLATRATO	48	41	(-)	Colapso
30 % p/p MgSO <sub>4</sub>	HIELO	67	76	(+)	Fractura Relieve +
	CLATRATO	29	60	(+)	Fractura Relieve ++

Tabla 5.4.2. Estructuras geológicas que pueden producirse en superficie, debido a los cambios de volumen que tienen lugar cuando un criomagma solidifica dentro de la corteza, en función de la composición y de la presencia de CO<sub>2</sub> en el sistema. Símbolos: (+) cambio de volumen positivo, (-) cambio de volumen negativo.

Además, se puede prever otras consecuencias geológicas si consideramos que los procesos de cristalización ocurren de diferente manera en las disoluciones supersaturadas en función de la velocidad de calentamiento. En condiciones de equilibrio, la retirada por precipitación de minerales hidratados sulfatados como meridianita y epsomita hace que la concentración de sal en la disolución residual disminuya, y la desestabilización de los clatratos suceda a mayores temperaturas de lo esperado. Sin embargo, si tiene lugar un rápido aumento de temperatura en la corteza de hielo debido a un pulso de calor los hidratos de sal no se estabilizarían y el clatrato de CO<sub>2</sub> se disociaría a menores temperaturas.

### **Referencias**

Azam, S., 2007, Study on the geological and engineering aspects of anhydrite/gypsum transition in the Arabian Gulf coastal deposits: Bulletin of Engineering Geology and the Environment, v. 66, p. 177-185.

- Bakker, R.J., Dubessy, J., and Cathelineau, M., 1996, Improvements in clathrate modelling: I. The H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system with various salts: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 1657-1681.
- Bonales, L.J.M.-I., V; Prieto-Ballesteros O., 2013, Raman spectroscopy as a tool to study the solubility of CO<sub>2</sub> in magnesium sulphate brines: application to the fluids of Europa's cryomagmatic reservoirs: *European Journal of Mineralogy*, v. in press.
- Bozzo, A.T., Hsiao-Sheng, C., Kass, J.R., and Barduhn, A.J., 1975, The properties of the hydrates of chlorine and carbon dioxide: *Desalination*, v. 16, p. 303-320.
- Cheng, H.-S., 1972, The thermodynamics and composition of carbon dioxide hydrate., Syracuse.
- Diamond, L.W., 1992, Stability of CO<sub>2</sub> clathrate hydrate + CO<sub>2</sub> liquid + CO<sub>2</sub> vapour + aqueous KCl-NaCl solutions: Experimental determination and application to salinity estimates of fluid inclusions: *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 56, p. 273-280.
- Genceli, F.E., Lutz, M., Spek, A.L., and Witkamp, G.-J., 2007, Crystallization and Characterization of a New Magnesium Sulfate Hydrate MgSO<sub>4</sub>·11H<sub>2</sub>O: *Crystal Growth & Design*, v. 7, p. 2460-2466.
- Hogenboom, D.L.K., J. S.; Reiter, M. L.; Khor, Y. N., 1997, Volume changes attending hydration of quenched magnesium sulfate brine - The tectonics of Ganymede's sulci, *Lunar and Planetary Science Conference*: Houston.
- Kargel, J.S., 1991, Brine volcanism and the interior structures of asteroids and icy satellites: *Icarus*, v. 94, p. 368-390.
- Kargel, J.S., Kaye, J.Z., Head Iii, J.W., Marion, G.M., Sassen, R., Crowley, J.K., Ballesteros, O.P., Grant, S.A., and Hogenboom, D.L., 2000, Europa's Crust and

Ocean: Origin, Composition, and the Prospects for Life: *Icarus*, v. 148, p. 226-265.

Marion, G.M., Kargel, J.S., Catling, D.C., and Jakubowski, S.D., 2005, Effects of pressure on aqueous chemical equilibria at subzero temperatures with applications to Europa: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 259-274.

Prieto-Ballesteros, O., Kargel, J.S., Fernández-Sampedro, M., Selsis, F., Martínez, E.S., and Hogenboom, D.L., 2005, Evaluation of the possible presence of clathrate hydrates in Europa's icy shell or seafloor: *Icarus*, v. 177, p. 491-505.

Sloan, D.a.K., C, 2008, Clathrate hydrates of natural gases.

# **Capítulo 6**

## ***Conclusiones***

*“En lo tocante a la Ciencia, la autoridad de un millar no es superior al humilde  
razonamiento de una sola persona”*

Galileo Galilei

## *Conclusiones*

---

### 6.1. Evolución de los fluidos criomagmáticos en Europa

A partir de los resultados experimentales mostrados en esta tesis, se propone un modelo geoquímico para describir la evolución criomagmática en el satélite Europa. Las principales premisas que se consideran son: i) el sistema químico  $\text{H}_2\text{O}-\text{MgSO}_4-\text{CO}_2$  se toma como la composición principal de los fluidos en Europa, el cual determina las temperaturas de cristalización de los sólidos; ii) el contexto tectónico afecta al ascenso de los fluidos.

En este modelo, se consideran cuatro procesos principales de evolución que los criomagmas pueden sufrir:

- a) Extrusión criomagmática por despresurización instantánea
- b) Cristalización fraccionada en la corteza
- c) Extrusión criomagmática con desgasificación
- d) Extrusión criomagmática con enfriamiento paulatino

Estos procesos pueden trazarse sobre el diagrama de fase del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{MgSO}_4-\text{CO}_2$  (Fig. 6.1.1) como diferentes tipos de trayectorias. Si seguimos los fenómenos que ocurren durante dichas trayectorias, se pueden explicar las características petrológicas de las estructuras de origen endógeno más destacadas de la superficie que han sido observadas en las imágenes de las misiones espaciales.

Con el fin de simplificar la interpretación, se asume que el criomagma que asciende retiene todo el contenido de  $\text{CO}_2$  en fase de clatrato de gas desde su origen.

#### **a) Extrusión criomagmática por despresurización instantánea:**

Las fracturas en la superficie de Europa son muy comunes y, como algunos autores han defendido, es posible que algunas de ellas pongan en contacto la superficie con reservorios acuosos (Greenberg et al., 1999; Schmidt et al., 2011). En los casos en los que esto ocurra de forma súbita, se favorece el ascenso adiabático del fluido procedente de un reservorio interior hasta la superficie (trayectoria 1-2 en figura 6.1.1), donde posteriormente se solidifica instantáneamente (ultracongelación) sin sufrir ningún tipo de evolución química (trayectoria 2-3 en figura 6.1.1). La composición química del



## Conclusiones

sólido resultante en superficie es prácticamente la del fluido en el océano o cámara criomagnética de origen. Si la concentración salina es alta en el criomagma original, éste tendrá disueltos pocos volátiles debido al efecto “salting-out” (Muñoz-Iglesias et al., 2012). La fase volátil no disuelta se separa del resto del fluido por tener distinta densidad, y puede movilizarse y evolucionar de manera independiente. Cuando este fluido salino alcanza la superficie sin poder desarrollar burbujas de gas, dará lugar a depósitos de crio Vulcanismo efusivo (Fig. 6.1.2). Si el emplazamiento no es forzado por fracturas, estos criomagmas hipersalinos tendrán problemas de flotabilidad debido a su alta densidad, como los magmas más básicos con respecto a la corteza de la Tierra.

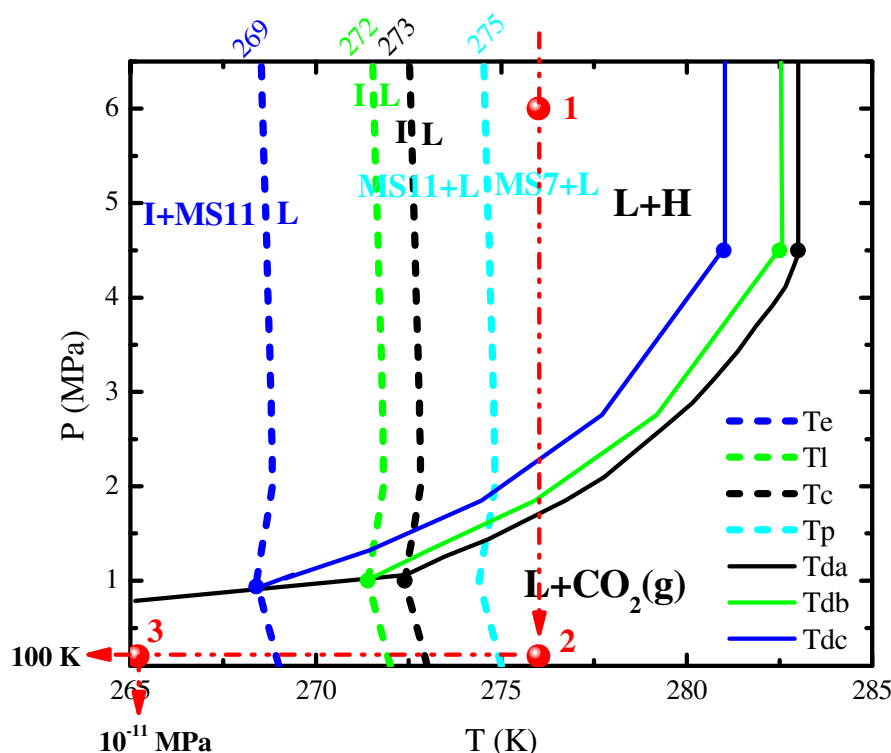


Fig. 6.1.1. Ejemplo de trayectoria que sigue un criomagma desde un reservorio acuoso, como el océano, hasta la superficie cuando sube repentinamente por fracturación de la corteza (en rojo). Los campos de estabilidad de las fases se definen con las siglas siguientes, H: clatrato de  $\text{CO}_2$ , I: hielo de agua, L: líquido acuoso, MS11: meridianita, MS7: epsomita, Te: temperatura eutéctica del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{MgSO}_4$ , Tl: temperatura del *liquidus* cuando  $L=5\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tc: temperatura de cristalización cuando  $L=0\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tp: temperatura peritética, transformación de MS7 a MS11 cuando  $L=30\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tda: temperatura de desestabilización de H cuando  $L=0\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tdb: temperatura de desestabilización de H cuando  $L=5\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tdc: temperatura de desestabilización de H cuando  $L=17\%$   $\text{MgSO}_4$ .

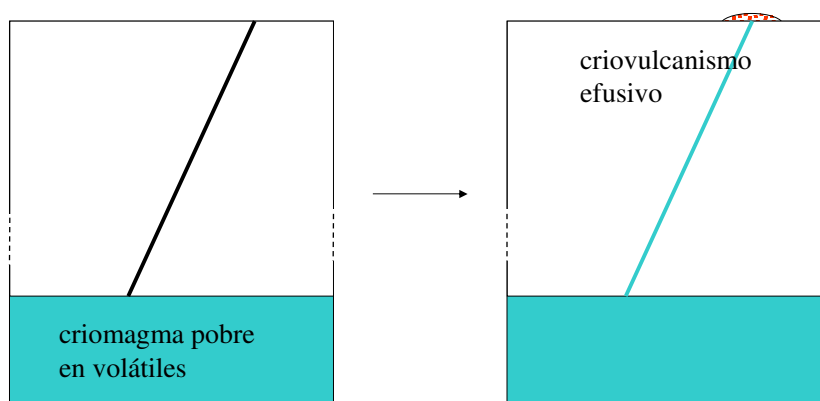


Fig. 6.1.2. Esquema del ascenso de criomagmas por fracturación instantánea de la corteza (sin escala).

### b) Cristalización fraccionada en la corteza:

Los fluidos criomagmáticos pueden detener su ascenso a una determinada profundidad y no aflorar. Si permanecen estables el suficiente tiempo, sufrirán una evolución térmica gradual en la misma cámara criomagmática (Muñoz-Iglesias et al., 2013). En este caso, el criomagma sufre un fraccionamiento cristalino a medida que se va enfriando. Los minerales precipitan progresivamente tal y como indica la fábrica ígnea que se observa en algunos afloramientos de plutones en nuestro planeta.

Dependiendo de la concentración en sal, la trayectoria atraviesa los campos de estabilidad de las fases hidratadas de sal a distintas temperaturas críticas (Muñoz-Iglesias et al., 2014) (Fig. 6.1.3):

- Un criomagma sin sal se congela por completo al alcanzar la temperatura de al menos 273 K; el sólido resultante estará formado por los clatratos previamente estabilizados y hielo de agua.

- Si el criomagma contiene un 5 % p/p de  $\text{MgSO}_4$ , a 272 K (temperatura de la línea *liquidus*) parte del fluido acuoso se convierte en hielo, pero la cristalización completa no tiene lugar hasta 269 K, donde el líquido remanente se transforma en meridianita y hielo de agua.

---

## Conclusiones

---

- Un fluido de composición eutéctica, 17 % p/p de  $\text{MgSO}_4$ , que haya quedado tras la previa estabilización de los clatratos, se puede mantener en dicha fase hasta 269 K, tras lo cual cristaliza.

- Si el criomagma de partida tiene una concentración alta de  $\text{MgSO}_4$ , 30 % p/p antes de que ocurra la formación de los clatratos, la epsomita cristalizará y se separará del fluido por gravedad. A partir de este punto, el enfriamiento provoca la precipitación de meridianita a partir de 275 K (temperatura peritética). Como en los casos anteriores con sal, la cristalización total no ocurre hasta los 269 K, con la transformación del líquido residual en una mezcla de meridianita y hielo de agua.

Tanto la epsomita (cuya densidad es  $\sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ ) como la meridianita ( $\sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ ) tienden a caer al fondo de la cámara, puesto que por lo general su densidad es mayor que la del líquido salino del que provienen (ver tabla 4.4.3, donde se muestra que el rango de densidades del líquido es  $\sim 1\text{-}1.2 \text{ g/cm}^3$  según la concentración de sal). La capa de hielo de agua ( $\sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ ) formada en los últimos estadios, flotará sobre la disolución acuosa. Los clatratos de  $\text{CO}_2$  ( $\sim 1.1\text{-}1.2 \text{ g/cm}^3$ ), debido a su rango de densidades próximo al de la disolución acuosa, quedarán dispersos en el fluido hasta su total cristalización (Fig. 6.1.4).

### c) Extrusión criomagnética con desgasificación:

Si la corteza se fractura afectando a una cámara criomagnética previamente asentada (como el caso “b”) compuesta por capas de minerales hidratados y clatratos de gas, la despresurización desestabilizará los minerales. El efecto más significativo vendrá de la consiguiente disociación de los clatratos (trayectoria 3-4 en la figura 6.1.5). El criomagma secundario así formado es más diluido en sales y más rico en volátiles que el primario, puesto que las sales hidratadas se retiraron previamente al fondo de la cámara (Fig. 6.1.6). Si la disociación del clatrato se produce cuando el fluido aún no está totalmente solidificado, la evolución del criomagma gasificado secundario puede ser el causante de depósitos crioclásticos como los observados en *Belus Linea* (Bonales et al., 2013) (ver capítulo 4).

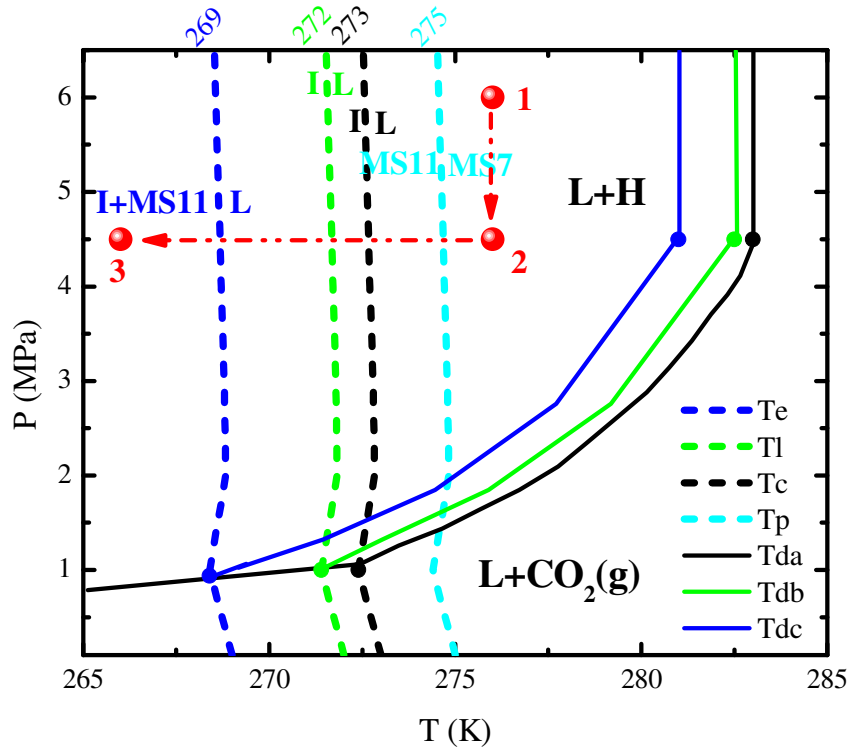


Fig. 6.1.3. Ejemplo de trayectoria que sigue un criomagma que se estabiliza a cierta profundidad y se diferencia por fraccionamiento cristalino (en rojo). H: clatrato de  $\text{CO}_2$ , I: hielo de agua, L: líquido acuoso, MS11: meridianita, MS7: epsomita, Te: temperatura eutéctica del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{MgSO}_4$ , Tl: temperatura del *liquidus* cuando  $L=5\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tc: temperatura de cristalización cuando  $L=0\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tp: temperatura peritética, transformación de MS7 a MS11 cuando  $L=30\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tda: temperatura de desestabilización de H cuando  $L=0\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tdb: temperatura de desestabilización de H cuando  $L=5\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tdc: temperatura de desestabilización de H cuando  $L=17\%$   $\text{MgSO}_4$ .

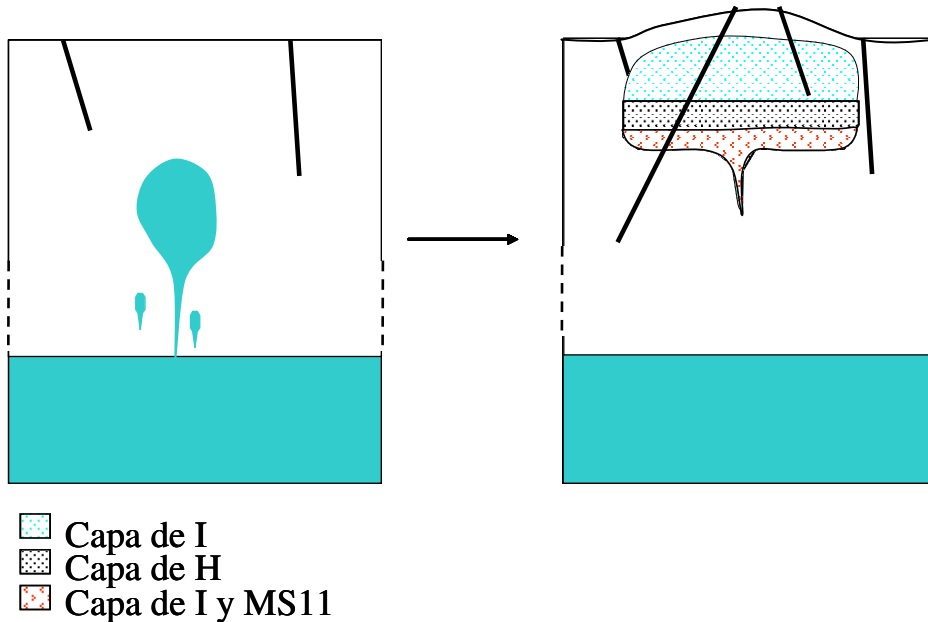


Fig. 6.1.4. Esquema del perfil de la corteza de Europa (sin escala) donde la estabilización de un criomagma a cierta profundidad da lugar a que el fluido se enfríe paulatinamente y se fraccione. El aumento final de volumen debido a la solidificación provoca un abultamiento en superficie si la cámara es somera.

## Conclusiones

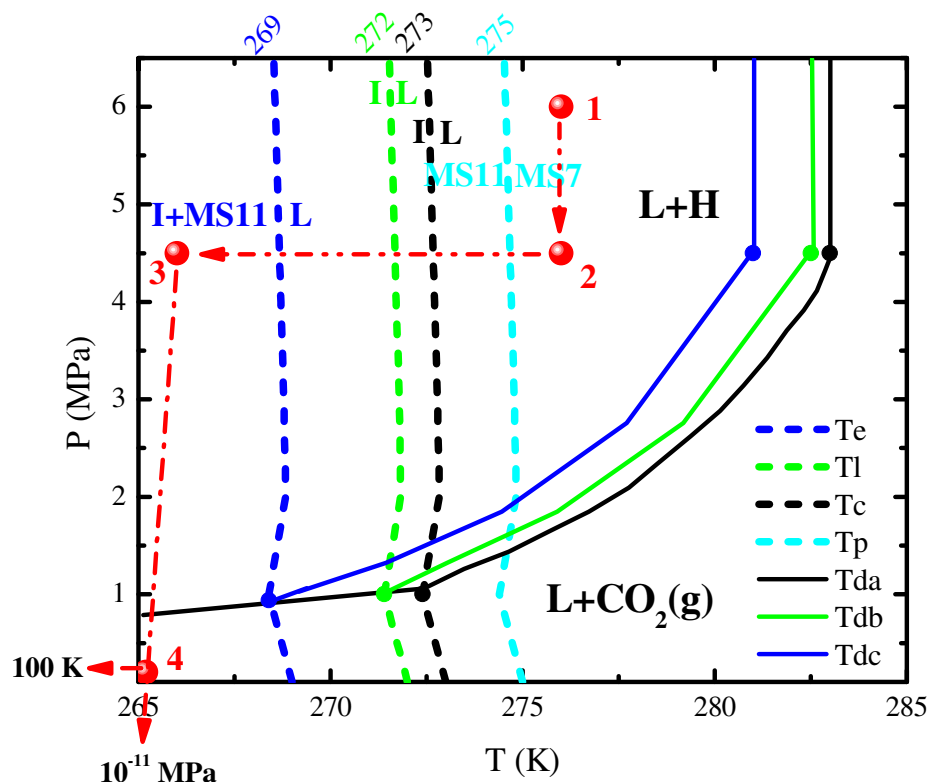


Fig. 6.1.5. Ejemplo de trayectoria (en rojo) que sigue un criomagma que se desestabiliza desde una cámara criomagnética diferenciada. H: clatrato de  $\text{CO}_2$ , I: hielo de agua, L: líquido acuoso, MS11: meridianita, MS7: epsomita, Te: temperatura eutéctica del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{MgSO}_4$ , Tl: temperatura del *liquidus* cuando  $L=5\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tc: temperatura de cristalización cuando  $L=0\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tp: temperatura peritética, transformación de MS7 a MS11 cuando  $L=30\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tda: temperatura de desestabilización de H cuando  $L=0\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tdb: temperatura de desestabilización de H cuando  $L=5\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tdc: temperatura de desestabilización de H cuando  $L=17\%$   $\text{MgSO}_4$ .

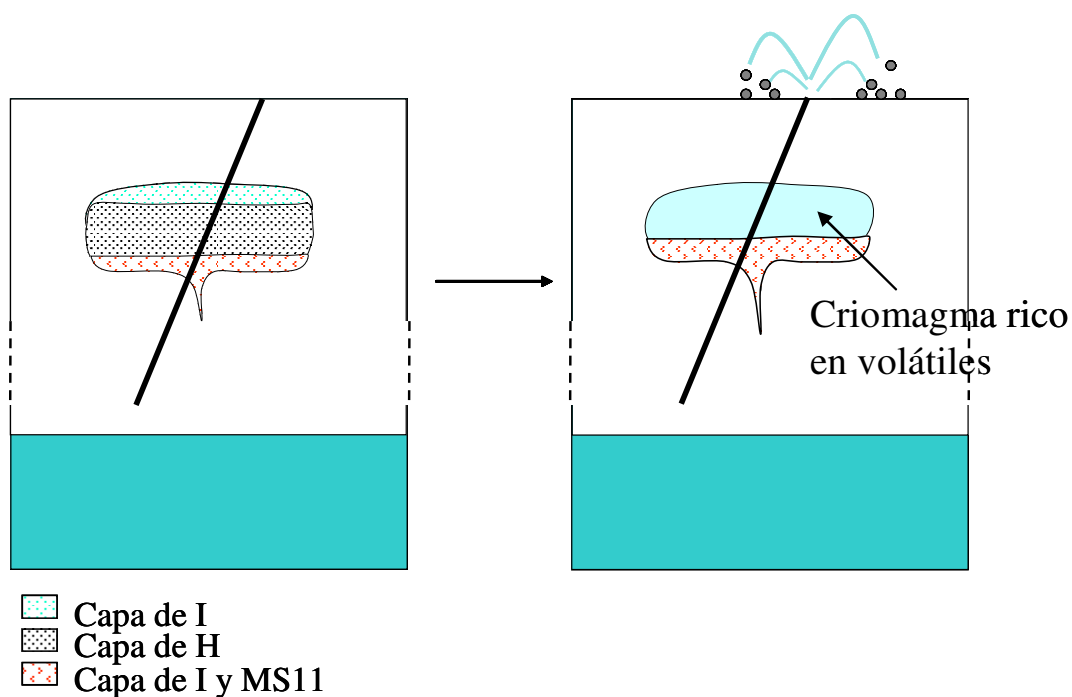


Fig. 6.1.6. Esquema del perfil de la corteza de Europa (sin escala) donde la desgasificación del fluido de una cámara rica en clatratos de gas provoca una erupción explosiva.

### d) Extrusión criomagmática con enfriamiento paulatino:

Este proceso es en realidad combinación de varios fenómenos y podría formar, a diferentes escalas, los característicos terrenos caóticos en Europa, tales como *Conamara Chaos*, *Murias Chaos*, *Thera Macula* y *Castalia Macula*, así como las estructuras *lenticulae*. Las diferencias en cuanto a textura, composición y topografía entre los diversos terrenos se justifican por pequeños cambios en las trayectorias de enfriamiento y al contexto tectónico. A continuación se explicará el origen de cada una de estas formaciones según el modelo criomagmático planteado:

#### - *Conamara Chaos*

Como ya se describió en la introducción, es una región altamente tectonizada, formada por una serie de bloques de hielo desplazados entre sí y distribuidos de forma caótica entre materiales predominantemente de bajo albedo que forman la matriz, respecto a la cual los bloques se encuentran hundidos (Fig. 6.1.7).

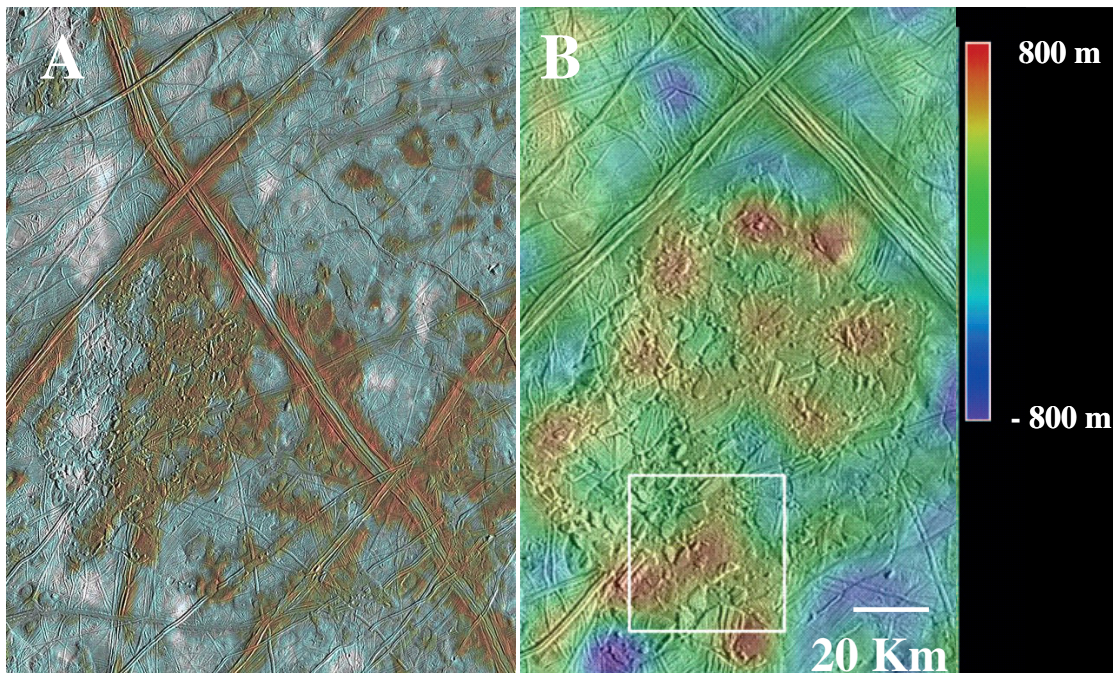


Fig. 6.1.7. Composición de imágenes de la sonda Galileo de la región de *Conamara Chaos* (modificado de Schmidt et al. (2011). A) Composición de bandas del sensor SSI que forman la imagen en falso color (PIA01296). Los colores de la imagen hacen referencia al albedo de los materiales: las zonas rojizas de bajo albedo están asociadas con la presencia de sales hidratadas; las zonas azules están compuestas fundamentalmente por hielo de agua. B) Mapa topográfico obtenido combinando métodos de fotoclinometría y fotogrametría. Los colores de la imagen representan la altura del terreno: las zonas rojizas son las zonas que se encuentran más elevadas. Como se puede observar, las zonas con los materiales de bajo albedo se encuentran por lo general más elevadas.

## Conclusiones

Sobre el diagrama de fases (Fig. 6.1.8), las características texturales/composicionales de *Conamara* puede explicarse por medio de una trayectoria de evolución de un criomagma en varias etapas: En la primera, el criomagma se asienta cerca de la superficie y sufre una diferenciación parcial y, en el estadio sucesivo, el fluido remanente sigue ascendiendo.

La cristalización parcial del líquido en la etapa 1 forma hielo puro o asociado con meridianita si la concentración de sal es alta, lo cual conlleva un aumento de volumen que afecta a la corteza y promueve su fracturación (trayectoria 2-3 en figura 6.1.8). La fracturación desestabiliza la fase de clatrato que flota en el fluido residual. La desaparición de estos minerales produce el colapso de los bloques formados previamente (trayectoria 3-4 en figura 6.1.8) y libera el gas. El fluido remanente, ya sin clatratos, asciende entre los bloques y al cristalizar completamente origina la topografía positiva de la matriz (trayectoria 4-5 en figura 6.1.8) (Fig. 6.1.9).

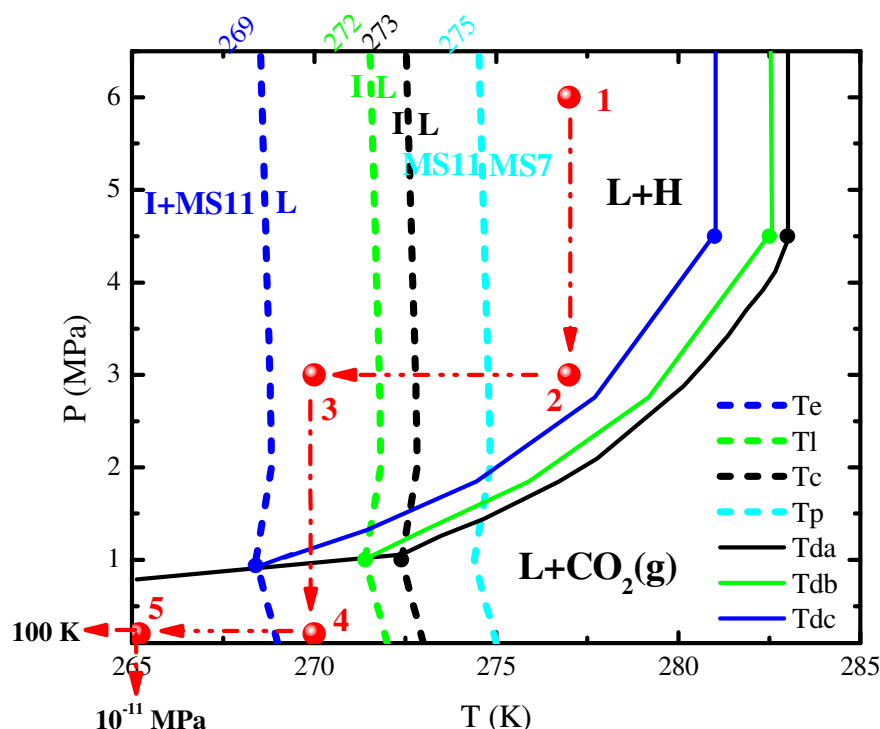
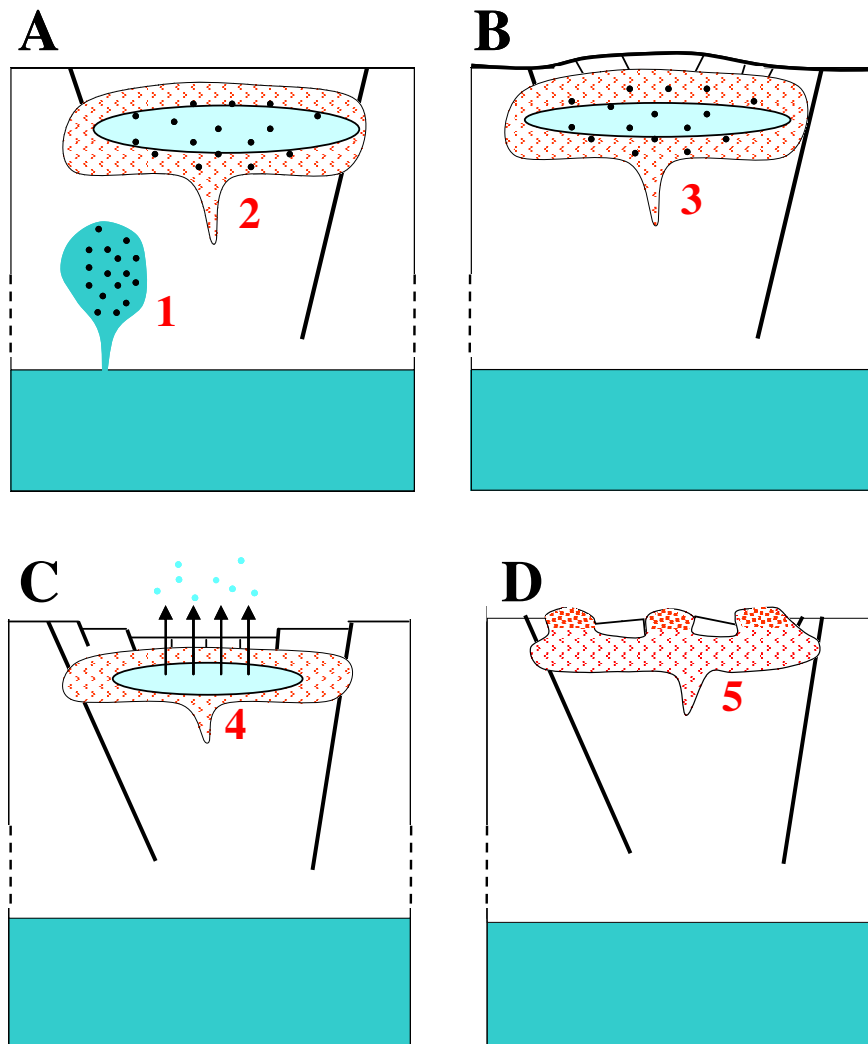


Fig. 6.1.8. Ejemplo de trayectoria de evolución de los fluidos criomagnéticos para la formación de *Conamara Chaos* (en rojo). En el texto se explica en detalle. H: clatrato de  $\text{CO}_2$ , I: hielo de agua, L: líquido acuoso, MS11: meridianita, MS7: epsomita, Te: temperatura eutéctica del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{MgSO}_4$ , Tl: temperatura del *liquidus* cuando  $\text{L}=5\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tc: temperatura de cristalización cuando  $\text{L}=0\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tp: temperatura peritética, transformación de MS7 a MS11 cuando  $\text{L}=30\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tda: temperatura de desestabilización de H cuando  $\text{L}=0\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tdb: temperatura de desestabilización de H cuando  $\text{L}=5\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tdc: temperatura de desestabilización de H cuando  $\text{L}=17\%$   $\text{MgSO}_4$ .





• Cristales de H

▤ Cristales de I y MS11 enfriados paulatinamente

▥ Cristales de I y MS11 con distribución caótica (ultracongelación)

Fig. 6.1.9. Esquema del perfil de la corteza de Europa (sin escala) donde se explica la formación de *Conamara Chaos* en cuatro etapas: A) ascenso y estabilización cerca de la superficie; B) Fracturación de la corteza; C) Desestabilización de los clatratos y D) solidificación del fluido remanente.

#### - *Murias Chaos*

Es una estructura semi-circular delimitada por escarpes (Fig. 6.1.10), cuya topografía está elevada con respecto a la superficie que lo rodea (Figueredo et al., 2002). Está formada fundamentalmente por material que parece aflorar del interior y modificar la morfología original de la superficie, dejando escasos bloques de hielo sobreyacentes (Collins et al., 2000). Algunas estructuras de la Tierra con características similares se identifican como afloramientos de intrusiones de materiales en la corteza.



## Conclusiones

A diferencia de *Conamara Chaos*, la estructura dómica de *Murias* aflora en la superficie, por lo que se supone que el ascenso paulatino no se interrumpió en niveles profundos. El fluido cristaliza durante su ascenso, de tal manera que cuando llega a superficie (donde se ultracongela), ya se encuentra parcialmente diferenciado. No obstante, los clatratos de CO<sub>2</sub> dejan de ser estables a profundidades inferiores a 800 m ( $P \sim 1$  MPa) tal y como el diagrama de fases indica (Fig. 6.1.11). Esta segregación de gas al criomagma originará su textura caótica y promoverá el ascenso a superficie (Fig. 6.1.12).

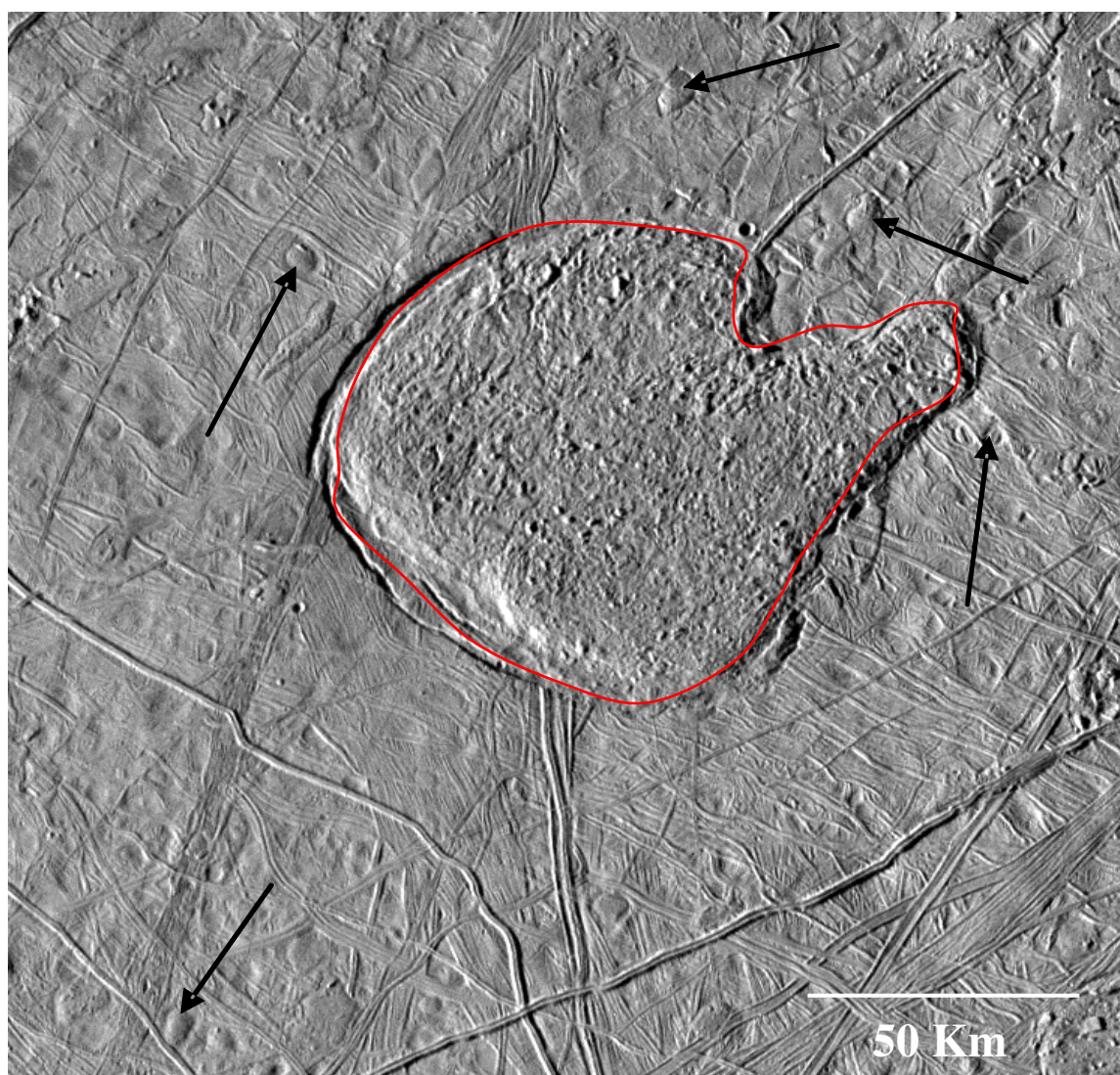


Fig. 6.1.10. Imagen del sensor SSI de Galileo (PIA01640). La estructura dómica de *Murias Chaos* está delimitada por escarpes circulares (línea roja) y corta los terrenos altamente tectonizados de etapas anteriores. En los alrededores de *Murias* se observan otras estructuras circulares de menor tamaño (flechas en negro).

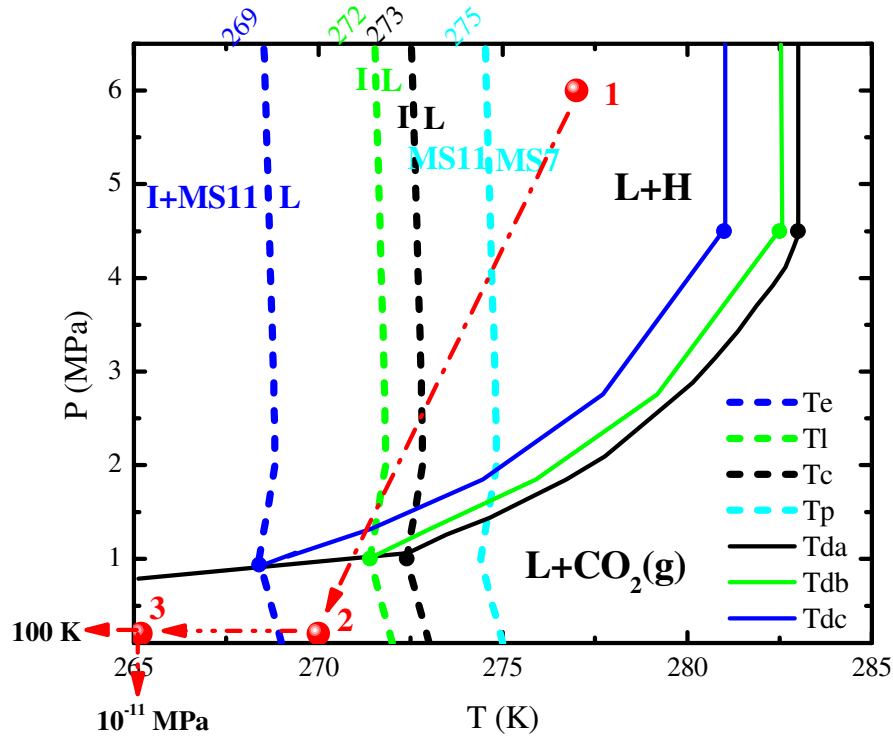


Fig. 6.1.11. Ejemplo de trayectoria de evolución de los fluidos criomagnéticos para la formación de *Murias Chaos* (en rojo). En el texto se explica en detalle. H: clatrato de  $\text{CO}_2$ , I: hielo de agua, L: líquido acuoso, MS11: meridianita, MS7: epsomita, Te: temperatura eutéctica del sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{MgSO}_4$ , Tl: temperatura del líquidus cuando  $L=5\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tc: temperatura de cristalización cuando  $L=0\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tp: temperatura peritética, transformación de MS7 a MS11 cuando  $L=30\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tda: temperatura de desestabilización de H cuando  $L=0\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tdb: temperatura de desestabilización de H cuando  $L=5\%$   $\text{MgSO}_4$ , Tdc: temperatura de desestabilización de H cuando  $L=17\%$   $\text{MgSO}_4$ .

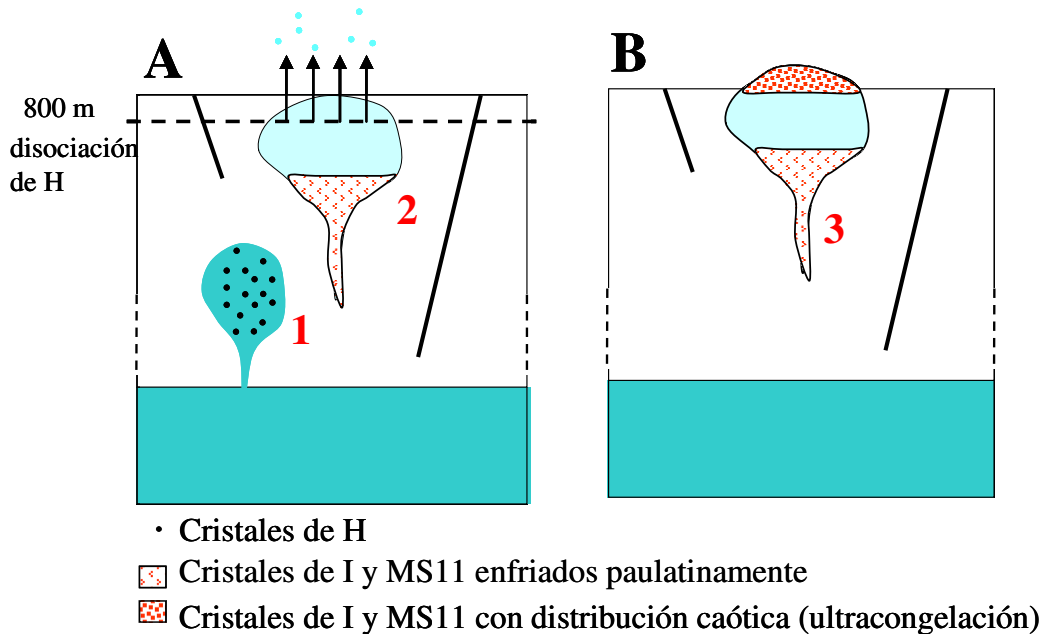


Fig. 6.1.12. Esquema del perfil de la corteza de Europa (sin escala) donde se describe la formación de *Murias Chaos* en una etapa: ascenso del criomagma hasta superficie de forma paulatina. Durante el ascenso tienen lugar, en orden cronológico, la cristalización de sulfatos hidratados, la desestabilización de clatratos (A) y, finalmente, la ultracongelación (B).



## Conclusiones

---

### - *Thera Macula*

Esta estructura tiene una topografía compleja, delimitada por un escarpe semi-circular (Fig. 6.1.13). Es un terreno asimétrico: mientras que el sur se encuentra elevado con respecto a la superficie, el norte está hundido (Mével y Mercier, 2007). No obstante, la zona más deprimida es la central, que Schimdt et al., 2011 justifican por la existencia de agua líquida a poca profundidad. Los materiales de la zona sur están dominados por una matriz de bajo albedo sin bloques de hielo bien definidos, parecidos a los de *Murias*. Al norte, sin embargo, se observan bloques de hielo de gran tamaño.



6.1.13. Imagen de *Thera Macula* en falso color tomada por el sensor SSI de Galileo (PIA02099). El terreno ovalado (línea roja) muestra una textura caótica rica en materiales rojizos en el sur, mientras que por el norte está formada por bloques de hielo (flecha en negro) bien definidos.

Las características de *Thera Macula* pueden explicarse a través de una combinación de las mismas trayectorias de evolución para los criomagmas que formaron *Murias* y *Conamara Chaos*. En *Murias*, la llegada del material es directa a la superficie, mientras que en *Thera*, el ascenso no es homogéneo espacialmente. La zona norte se estancó en la subsuperficie como *Conamara*, mientras que los materiales por el

sur llegaron a aflorar. Esto puede ocurrir, por ejemplo, como consecuencia del arrastre del fluido ascendente forzado por una fractura (Fig. 6.1.14).

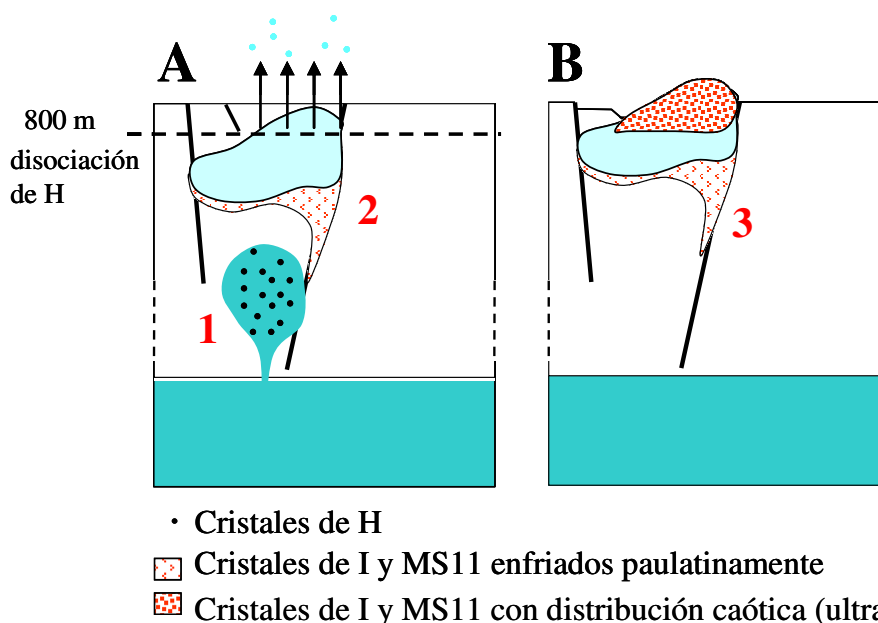


Fig. 6.1.14. Esquema del perfil de la corteza de *Thera Macula* (sin escala): ascenso del criomagma hasta superficie de forma paulatina forzado por una fractura. Durante el ascenso tienen lugar, en orden cronológico, la cristalización de sulfatos, la desestabilización de clatratos (A) y, finalmente, la ultracongelación (B).

### - *Castalia Macula*

La región de *Castalia Macula* es buen ejemplo donde se aprecian los resultados de la desgasificación y ascenso del fluido salino. Se trata de una región constituida por una zona topográficamente más baja de materiales rojizos localizada entre dos domos con topografía positiva, parcialmente caótica en su centro como el sur de *Thera Macula* (Prockter y Schenk, 2005) (Fig. 6.1.15). Según estos autores, este terreno es el resultado de una sucesión de eventos endógenos de diferente carácter: 1) salida a superficie de materiales rojizos que se depositan en un área que actualmente tiene topografía deprimida y 2) ascenso de los diapiros adyacentes.

Si seguimos el modelo de esta tesis, los materiales del primer evento parecen ser crioclásticos, originados por un proceso de extrusión criomagmática con desgasificación (proceso “c”) similar al observado en *Belus Linea*.

## Conclusiones

El domo norte es similar a la estructura de *Murias*, aunque los materiales endógenos sólo afloran por el centro. En el domo sur no hay afloramiento, registrándose únicamente la deformación que éste produce en la superficie. Por lo tanto, el primer caso se debe a la llegada de un criomagma parcialmente diferenciado al exterior, mientras que el abombamiento al sur es debido al ascenso de un fluido hasta niveles cercanos a la superficie pero sin provocar su ruptura (tal y como se explica en el proceso “b”, i.e. cristalización fraccionada en la corteza).

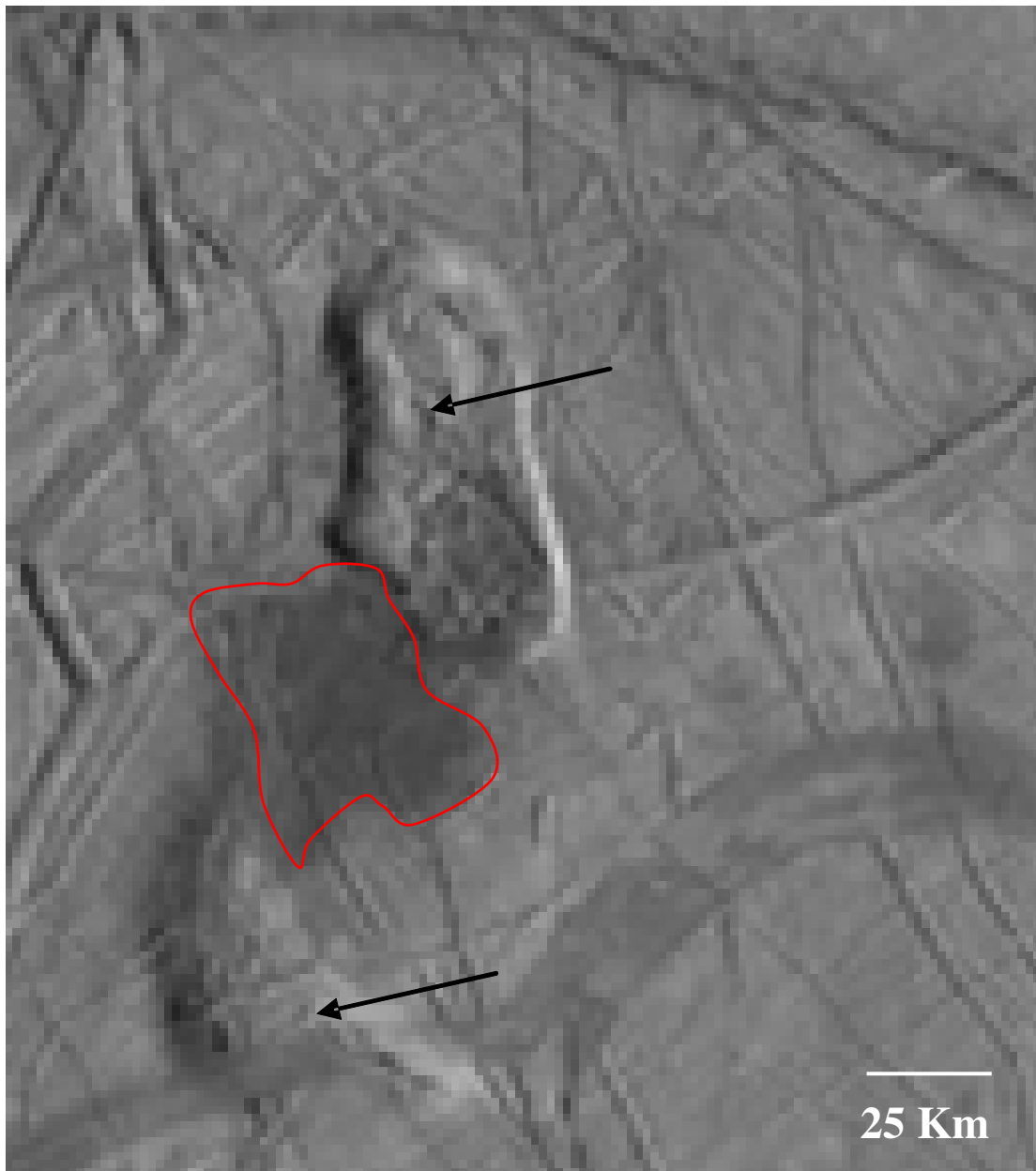


Fig. 6.1.15. *Castalia Macula*, imagen del sensor SSI de Galileo (PIA00855). La zona central (línea roja), con materiales oscuros, se encuentra hundida con respecto a la superficie adyacente; al norte y al sur de la zona deprimida, se observan dos elevaciones del terreno respectivamente (flechas en negro).



### - Estructuras *lenticulae*

Como se explicó en la Introducción, estas estructuras circulares suelen aparecer formando conjuntos que sugieren un origen común debido a su relación espacial y su forma. La diferencia entre ellas es que unas constituyen elevaciones de la superficie y otras son zonas hundidas ricas en materiales de bajo albedo (Fig. 6.1.16).

Una posible explicación para su origen es que se traten de diapiros ascendentes procedentes de una misma fuente. Los domos pueden estancarse por debajo de la superficie (como el domo sur de *Castalia Macula*) mientras que las manchas rojizas determinan que el criomagma ha aflorado (como ocurre en *Conamara Chaos*).



Fig. 6.1.16. Formas *lenticulae*, imagen en falso color de Galileo (PIA03878). En algunas se observa afloramiento de material criomagnético (flechas en negro), otras sin embargo se tratan de pequeños domos cuyos materiales no emergen (flechas en blanco).

### 6.2. Epílogo

Los datos geoquímicos que tenemos actualmente de las misiones espaciales sólo son una aproximación de la composición exacta de la superficie de Europa, debido a la baja resolución espacial y espectral que tienen. Sin embargo, en un futuro próximo la

---

## *Conclusiones*

---

ESA dirigirá la misión JUICE (JUperiter ICy moons Explorer) a Júpiter. El lanzamiento está previsto para el año 2022, y llegará a Júpiter en el 2030. JUICE dispondrá de un equipamiento que permitirá obtener datos físicos y químicos mucho más precisos de Ganímedes, Calisto y Europa. Entre otros instrumentos, JUICE llevará incorporado la cámara JANUS para obtener nuevas y mejores imágenes de los satélites, un espectrómetro en el rango visible-infrarrojo con una resolución espectral tres veces mayor que el NIMS de Galileo o el VIMS de Cassini. También podrá tomar medidas en el rango del ultravioleta. El magnetómetro J-MAG permitirá determinar la profundidad de los océanos y la fuerza del campo magnético autoinducido. El radar RIME, que llegará a tomar medidas hasta una profundidad de 9 Km, nos permitirá conocer el tipo de materiales que hay en función de su constante dieléctrica. Estas medidas servirán para corroborar los experimentos realizados en esta tesis y determinar los ambientes potencialmente habitables de Europa.

### **Referencias**

- Bonales, L.J., Muñoz-Iglesias, V., Prieto-Ballesteros O., 2013, Raman spectroscopy as a tool to study the solubility of CO<sub>2</sub> in magnesium sulphate brines: application to the fluids of Europa's cryomagnetic reservoirs: *European Journal of Mineralogy*, v. 25, p. 735-743.
- Collins, G.C., Head, J.W., Pappalardo, R.T., and Spaun, N.A., 2000, Evaluation of models for the formation of chaotic terrain on Europa: *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 105, p. 1709-1716.
- Figueredo, P.H., Chuang, F.C., Rathbun, J., Kirk, R.L., and Greeley, R., 2002, Geology and origin of Europa's "Mitten" feature (Murias Chaos): *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 107, p. 2-1-2-13.
- Greenberg, R., Hoppa, G.V., Tufts, B.R., Geissler, P., Riley, J., and Kadel, S., 1999, Chaos on Europa: *Icarus*, v. 141, p. 263-286.
- Mével, L., and Mercier, E., 2007, Large-scale doming on Europa: A model of formation of Thera Macula: *Planetary and Space Science*, v. 55, p. 915-927.
- Muñoz-Iglesias, V., Bonales, L.J., and Prieto-Ballesteros, O., 2013, pH and salinity evolution of Europa's brines . Raman spectroscopy study of fractional precipitation at 1 and 300 bar: *Astrobiology*, v. 13, p. 693-702.

- Muñoz-Iglesias, V., Bonales, L.J., Santamaría-Pérez, D., Taravillo, M., Baonza, V.G., and Prieto-Ballesteros, O., 2012, Characterization of Salting-Out Processes during CO<sub>2</sub>-Clathrate Formation Using Raman Spectroscopy: Planetological Application: Spectroscopy Letters, v. 45, p. 407-412.
- Muñoz-Iglesias, V., Prieto-Ballesteros, O., and Bonales, L.J., 2014, Conspicuous assemblages of hydrated minerals from the H<sub>2</sub>O–MgSO<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub> system on Jupiter's Europa satellite: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 125, p. 466-475.
- Prockter, L., and Schenk, P., 2005, Origin and evolution of Castalia Macula, an anomalous young depression on Europa: Icarus, v. 177, p. 305-326.
- Schmidt, B.E., Blankenship, D.D., Patterson, G.W., and Schenk, P.M., 2011, Active formation of 'chaos terrain' over shallow subsurface water on Europa: Nature, v. 479, p. 502-5.



## *Conclusiones*

---

# ***ANEXOS***



## ANEXO A

### Cálculo de la resolución del espectrómetro Raman

La resolución del espectrómetro ( $RE$ ) depende de diversos factores tales como la longitud de onda del láser, la red de difracción, el número y el tamaño de los píxeles de la CCD, la longitud focal del espectrómetro, la anchura de la rendija de entrada al espectrómetro y el ancho de banda natural de la señal Raman. Con la ecuación A1 se puede realizar un cálculo aproximado de la resolución espectral de nuestro espectrómetro:

$$RE = (FC * \Delta v * W_s) / (n * W_p) \quad (\text{Ec. A1})$$

donde  $\Delta v$  es el rango espectral que abarca la luz Raman dispersada cuando llega a la CCD,  $W_s$  es la apertura de la rendija de entrada al espectrómetro,  $W_p$  es la anchura de cada pixel,  $n$  es el número de pixels y  $FC$  es un factor de corrección que se basa en la relación de tamaño entre  $W_s/W_p$ .

En nuestro caso, y a modo de ejemplo, cuando usamos la red de 600 surcos/mm con el láser de 532 nm, la luz Raman se dispersa en un rango espectral de 325.1  $\text{cm}^{-1}$  a 2535.5  $\text{cm}^{-1}$ , para una CCD de 1024 px con una anchura de 26  $\mu\text{m}$ . Si escogemos una apertura de entrada de 50  $\mu\text{m}$ , se obtiene una resolución espectral de 8.3  $\text{cm}^{-1}$ .

Cerrando la rendija de entrada se mejora la resolución espectral, pero la luz Raman que llega al monocromador es menos intensa. Por lo tanto, hay que seleccionar una relación entre la resolución espectral y la intensidad en función del tipo de muestra a analizar. Si se aumenta la densidad de surcos de la red de difracción y/o la longitud de onda del láser, la resolución espectral también se ve incrementada.

Otra manera de calcular la resolución espectral del espectrómetro es midiendo la anchura del pico a media altura (FWHM) de una de las líneas atómicas de emisión de una lámpara de Ne, Hg, Ar o Kr. En este trabajo se utilizó una lámpara de Ne. Para ello, se toma el espectro de la lámpara y se hace el ajuste de uno de los picos a una curva

espectroscópica, obteniéndose al valor de FWHM. Así, en nuestro caso, se obtuvo un valor de  $\text{FWHM} = 7.3 \text{ cm}^{-1}$ , próximo al valor obtenido con la ecuación A1, para una misma apertura de entrada al monocromador. Hay que tener en cuenta el tipo de curva de ajuste seleccionada, ya que solamente en el caso de la curva Lorentziana el valor correspondiente a la anchura del pico coincide con el FWHM; en el caso de realizar el ajuste con una curva Gaussiana, para obtener FWHM el valor de la anchura del pico hay que dividirlo entre 0.85, o bien 0.42 en el caso de utilizar una Gaussiana ampliada. Estos parámetros de inicialización para cada curva espectroscópica vienen definidos dentro del mismo programa de análisis de datos que hemos utilizado. En la figura A1 se muestra A) el espectro experimental de la lámpara de Ne y B) el ajuste a una curva Gaussiana de uno de los picos.

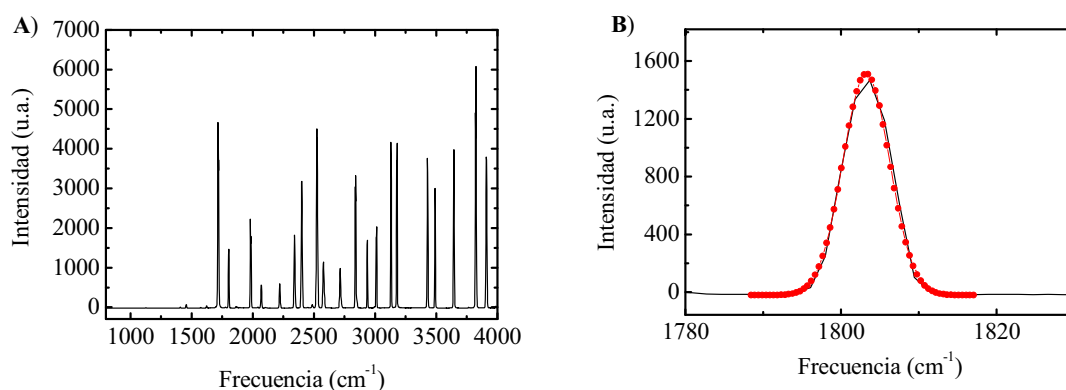


Fig. A1. A) Espectro de una lámpara de Ne y B) Ajuste a una curva Gaussiana (línea de puntos roja) de una de las líneas de emisión de la lámpara.

La resolución por pixel ( $RP$ ) se obtiene de la ecuación A2:

$$RP = (\Delta\nu/n) \quad (\text{Ec. A2})$$

Siguiendo con la red de 600 surcos/mm, la  $RP$  sería  $2.16 \text{ cm}^{-1}/\text{píxel}$ .

Cerrando la rendija de entrada se mejora la resolución espectral, pero la luz Raman que llegue al monocromador será menos intensa. Por lo tanto, habrá que seleccionar una relación entre la resolución espectral y la intensidad en función del tipo de muestra a analizar. Además, si se aumenta la densidad de surcos de la red de difracción y/o la longitud de onda del láser, la resolución espectral también se verá incrementada.

## ANEXO B

### Corrección de las frecuencias Raman

Puesto que las frecuencias Raman de los espectros se ven afectadas por la temperatura ambiental y por desviaciones mecánicas del propio instrumento (p. ej. rotación de la red de difracción), es necesario corregirlas con una lámpara o una muestra estándar en función de la precisión requerida. Esta calibración se obtiene mediante una curva de correlación entre cada pixel de la CCD para cada frecuencia Raman. Esta curva es necesaria para cada posición de la red de difracción y cuando varíe la longitud de onda del láser. Con una lámpara de Ne se obtiene una precisión menor de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . La figura B1 muestra el espectro del Ne teórico cuando se utiliza un láser de 532 nm, como el que se ha usado en esta tesis (A) y el método de calibración de las frecuencias (B). El método consiste en ajustar las frecuencias de las líneas del espectro de la lámpara de Ne y correlacionarlos con los picos teóricos del mismo elemento (Kramida et al., 2012). La línea de rayas (Fig. B2.B) indica el mejor ajuste a una ecuación polinómica de primer grado. En el ejemplo que se muestra, la curva de correlación obtenida fue:

$$Ne_{teór} = (-15.60 \pm 3.37) * Ne_{exp} + (1.004 \pm 0.001) \quad (\text{Ec. B1})$$

Cabe mencionar que, cuando la precisión requerida no tiene por qué ser menor de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , el uso de ciclohexano en vez de la lámpara de Ne resulta mucho más sencillo, puesto que el número de picos a ajustar es menor. En la figura B2 se muestra el espectro Raman del ciclohexano y en la tabla B1 se muestran las frecuencias teóricas tomadas del American Society for Testing and Materials (ASTM E1840 - 96(2007)).

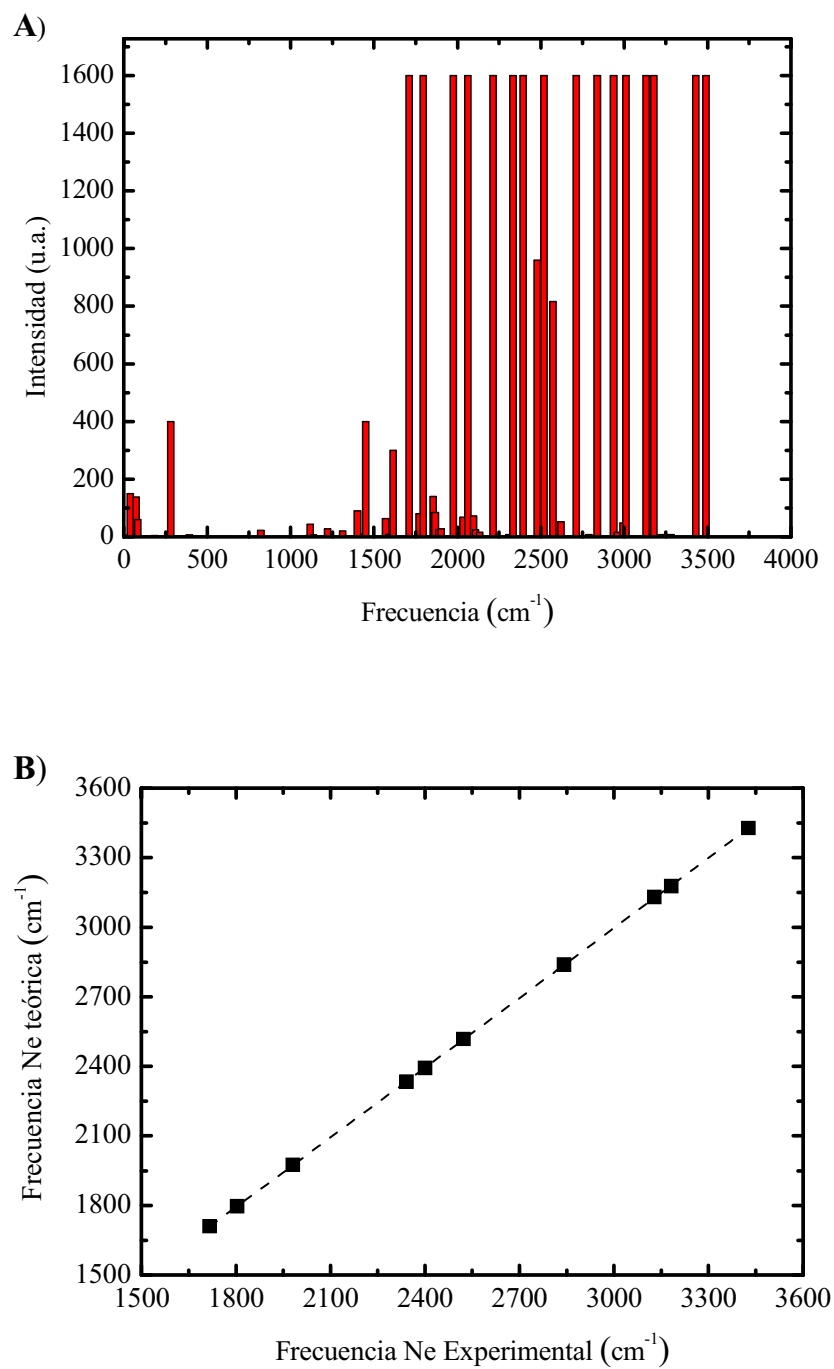


Fig. B1. A) Espectro del Ne utilizado como calibrado para corregir las frecuencias Raman; B) Calibrado de las frecuencias experimentales del Ne frente a las teóricas.

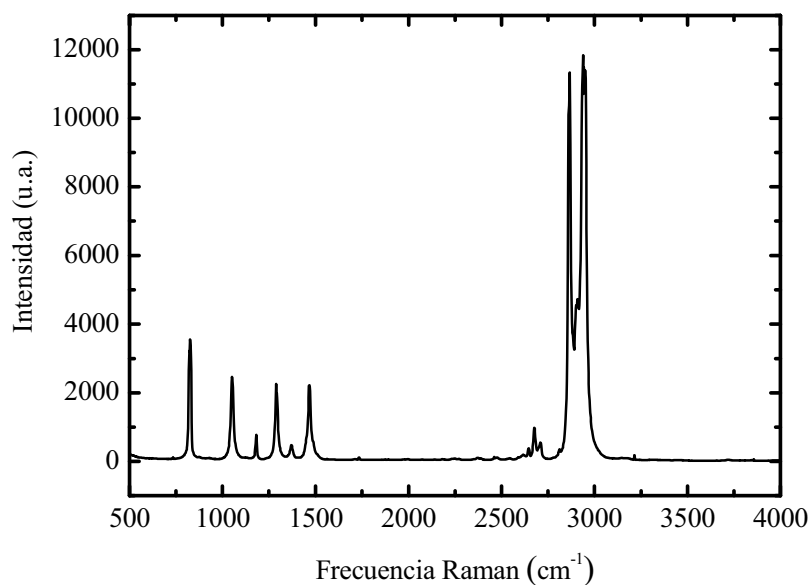


Fig. B2. Espectro Raman de ciclohexano utilizado para corregir las frecuencias cuando la precisión requerida es mayor a  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

$801.3 \pm 0.96$	$2664.4 \pm 0.42$
$1028.3 \pm 0.45$	$2852.9 \pm 0.32$
$1157.6 \pm 0.45$	$2923.8 \pm 0.36$
$1266.34 \pm 0.94$	$2938.3 \pm 0.51$
$1444.4 \pm 0.30$	

Tabla B1. Frecuencias Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) del ciclohexano del ASTM.

Una vez corregidas las frecuencias de las señales Raman, la aplicación del método de la segunda derivada sobre cada señal nos permite analizarla en mayor profundidad. Como la anchura del pico de la segunda derivada de una banda es menor que el de la banda original, este método se puede utilizar para resolver bandas sobrepuestas. Los mínimos de la segunda derivada dan las posiciones de los componentes sobrepuestos.



## ANEXO C

### **Caracterización espectroscópica de los compuestos de interés:** **agua, dióxido de carbono y disoluciones acuosas de sulfatos,** **carbonatos y ácido sulfúrico**

#### *1) Caracterización espectroscópica de la banda resultante del modo de tensión de los enlaces O-H del agua*

Puesto que en todos los experimentos es necesario analizar fluidos acuosos, resulta fundamental tener controladas las variaciones que sufre el agua líquida en los rangos de presión y temperatura empleados para poder analizar los espectros correctamente. Así, cuando el sistema se encuentra en estado líquido, la banda de H<sub>2</sub>O se usa como patrón interno para normalizar los espectros, puesto que el agua tiene un punto isobéstico a 3468 cm<sup>-1</sup> (Walrafen et al., 1986). Por otro lado, cuando se solidifican los distintos minerales hidratados, esta banda ayuda a la interpretación de los minerales hidratados precipitados, puesto que para cada uno adquiere una morfología característica.

El agua tiene un espectro tan característico y complejo que hoy en día su interpretación sigue en plena discusión. Hay dos corrientes principales para interpretar el perfil de la banda del agua, según asuman una estructura en particular: a) los modelos continuos, que proponen que la estructura del agua líquida es similar a una red continua en la cual hay una coordinación tetraédrica de oxígeno con sus primeros vecinos, pero indican que esta coordinación está distorsionada por variaciones de los ángulos de torsión, y b) los modelos de mezcla, que explican el orden de corto rango del agua a través de agregados dentro de la estructura. Desde el punto de vista de la configuración del enlace de hidrógeno, el primer modelo asume una distribución continua de dichos enlaces cuya configuración media recuerda a la configuración tetraédrica del hielo. Mientras que la segunda teoría asume que debe existir por lo menos dos tipos de osciladores OH, que se pueden distinguir experimentalmente. Hasta el momento no se

ha encontrado ninguna prueba determinante que descarte ninguna de las dos corrientes (Garcia-Baonza et al., 2012).

En la figura C1 se muestra el perfil de la banda Raman del modo de tensión de los enlaces OH ( $2700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) del agua líquida a 298 K y 0.1 MPa de presión.

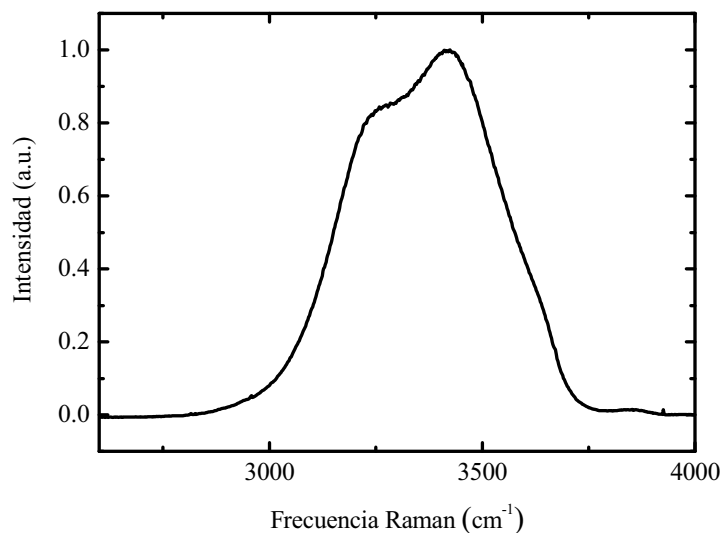


Fig. C1. Espectro Raman del modo de tensión OH del agua líquida

Si se le aplica a la banda de tensión OH el método de la segunda derivada, se obtienen tres contribuciones principales a aproximadamente  $3220\text{ cm}^{-1}$ ,  $3435\text{ cm}^{-1}$  y  $3635\text{ cm}^{-1}$  (Fig. C2). Sin embargo, un estudio más profundo de dichas bandas revela un mayor número de contribuciones. El enlace OH se debilita cuando uno de los átomos participa en un enlace de hidrógeno, apareciendo las vibraciones de los dos grupos OH enlazados a menores frecuencias. De esta manera, la banda que aparece a menores frecuencias se relaciona con enlaces múltiples OH (asociados con moléculas centrales que simultáneamente unen tanto aceptores como donadores), la banda del medio con grupos OH con un único enlace (debido a la presencia de un aceptor en la molécula o dos enlaces de donadores vecinos) y, la banda de mayores frecuencias con grupos OH no enlazados (relacionados con una molécula de agua aislada o enlazada con una molécula pero no por enlace de hidrógeno). En la figura C3 se muestra el análisis de la banda de tensión del agua con las tres contribuciones explicadas.

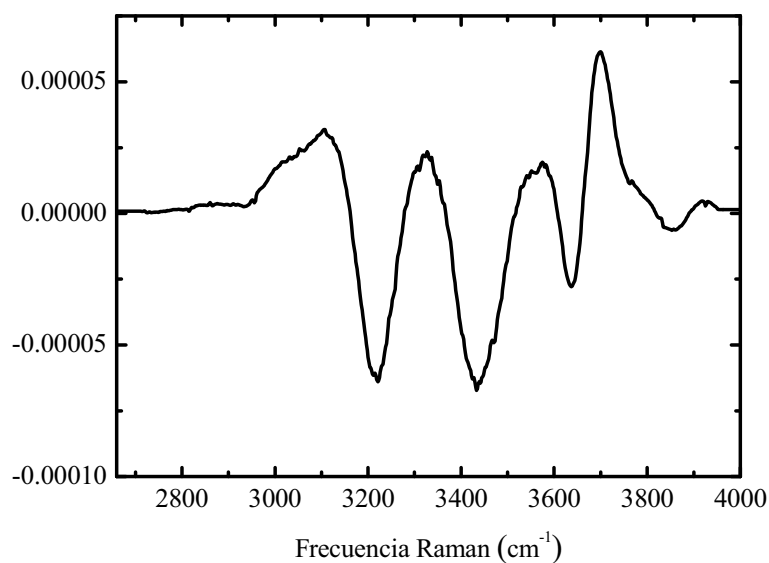


Fig. C2. Segunda derivada del espectro Raman del modo de tensión OH del agua líquida.

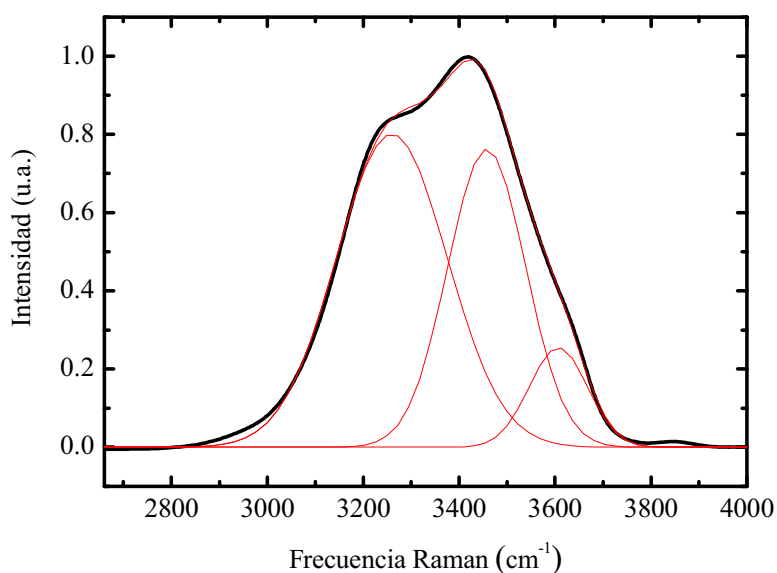


Fig. C3. Análisis del espectro Raman del modo de tensión OH del agua líquida con las tres contribuciones correspondientes al diferente nivel de enlace de los grupos OH.

Puesto que el perfil de la banda del agua líquida puede sufrir cambios en función de la presión y la temperatura, se ha estudiado su variación en los rangos de presión y temperatura empleados en los experimentos de esta tesis. Así, se puede ver que cuando el agua se enfría, la banda de menores frecuencias aumenta en intensidad y que, además, cuando se solidifica en forma de hielo I<sub>h</sub> se desplaza a menores frecuencias (Fig. C4.A), lo cual tiene sentido porque conforme el sistema se aproxima al punto de congelación, el número de enlaces múltiples OH irá aumentando. En cuanto a la presión, se ha

observado que hasta 30 MPa (máxima presión alcanzada en los experimentos) la banda permanece constante (Fig. C4. B).

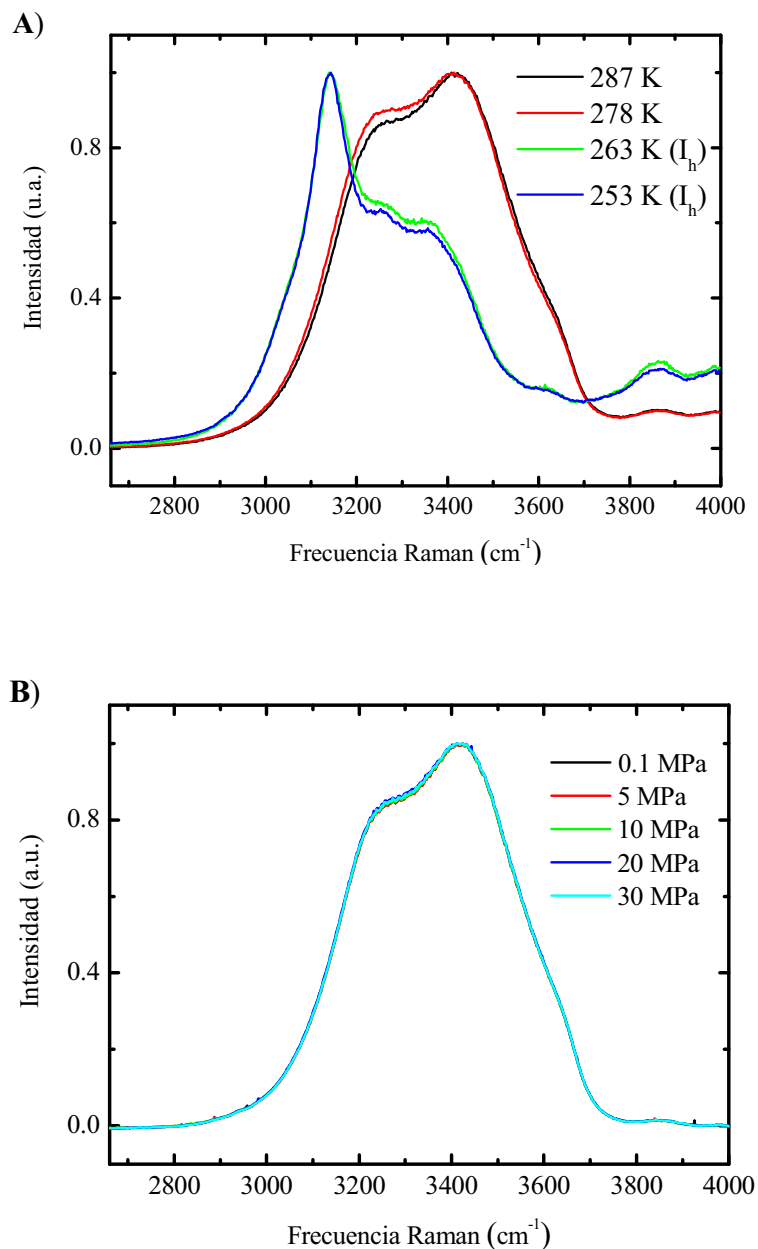


Fig. C4. Espectros de la zona de tensión del agua líquida en un rango de temperaturas de 287 K a 263 K (A) y en un rango de presiones de 0.1 a 30 MPa (B). Cuando el agua pasa a fase hielo I<sub>h</sub> se observa un máximo a 3138 cm⁻¹.

La forma de la banda para las otras fases sólidas analizadas en esta tesis, i.e. sulfatos hidratados y clatratos de gas, se explica dentro de la sección de Resultados, donde se forman estos minerales.

### *2) Caracterización espectroscópica del dióxido de carbono*

En la figura C5 se compara los dos picos característicos de la molécula de CO<sub>2</sub> (~1280 and 1380 cm<sup>-1</sup>) en diferentes estados: como gas, líquido, disuelto en agua líquida y dentro de la caja de clatrato. El espectro Raman del CO<sub>2</sub> se caracteriza por poseer una resonancia de Fermi, la cual aparece cuando existen dos transiciones vibracionales, normalmente una fundamental y otra de sobretono o combinación, que se encuentran próximos en energía y pertenecen al mismo grupo de simetría. En el caso de la molécula de CO<sub>2</sub>, el primer sobretono del modo de flexión  $\nu_2$  a 667 cm<sup>-1</sup> interacciona con el modo de tensión simétrica  $\nu_1$  a 1334 cm<sup>-1</sup>, dando lugar a la división de la vibración simétrica de tensión en dos bandas a 1286 ( $\nu_1$ ) y a 1389 ( $2\nu_2$ ) cm<sup>-1</sup> (Sathyanarayana, 2004; Sloan y Koh, 2008). En el espectro del CO<sub>2</sub> gas, aparte de las bandas de Fermi mencionadas, se observan también unas pequeñas vibraciones llamadas bandas calientes, resultado de la transición entre dos estados (ninguno de ellos el fundamental) dentro de un mismo modo vibracional; estas bandas aparecen a 1266 y 1410 cm<sup>-1</sup>. A una presión mayor a aproximadamente 4 MPa, el CO<sub>2</sub> pasa de fase gas a líquida; las señales Raman en este caso se desplazan a 1280 y 1386 cm<sup>-1</sup> respectivamente y las bandas calientes disminuyen en intensidad. Cuando el CO<sub>2</sub> se disuelve en agua para formar CO<sub>2</sub> acuoso, las bandas se vuelven más anchas y se mueven alrededor de 1275 y 1382 cm<sup>-1</sup> respectivamente, y las bandas calientes dejan de verse. La diferencia entre el CO<sub>2</sub> acuoso y el CO<sub>2</sub> líquido es que, en el primer caso, la molécula de CO<sub>2</sub> interacciona con moléculas de H<sub>2</sub>O mediante fuerzas intermoleculares dipolo-dipolo inducido (Energía de enlace 2-10 KJ/mol). En el segundo caso, las moléculas de CO<sub>2</sub> interaccionan entre sí mediante fuerzas intermoleculares de dispersión de London, que ocurren cuando el dipolo instantáneo de una molécula produce el dipolo inducido en otra vecina (Energía de enlace 0.05-40 KJ/mol).

Cuando el CO<sub>2</sub> se introduce en la estructura clatrato se aprecia un nuevo cambio en la posición de los picos, se aproximan entre ellos, aunque estos desplazamientos resultan pequeños. Esta observación nos indica que cuando el CO<sub>2</sub> se encuentra disuelto en el agua se forman agregados con una ordenación similar a la que tiene las moléculas de agua alrededor del CO<sub>2</sub> en las cavidades del clatrato (Nakano et al., 1998). Este

acercamiento de las frecuencias Raman de los picos de Fermi cuando el clatrato se forma ronda alrededor de unos  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Es importante mencionar que el  $\text{CO}_2$  (aq) puede reaccionar con el agua para formar especies tales como  $\text{HCO}_3^-$  o  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , pero esta reacción está cinéticamente impedida a las condiciones de estudio (Rudolph et al., 2008), es decir, a temperaturas por debajo de 298 K.

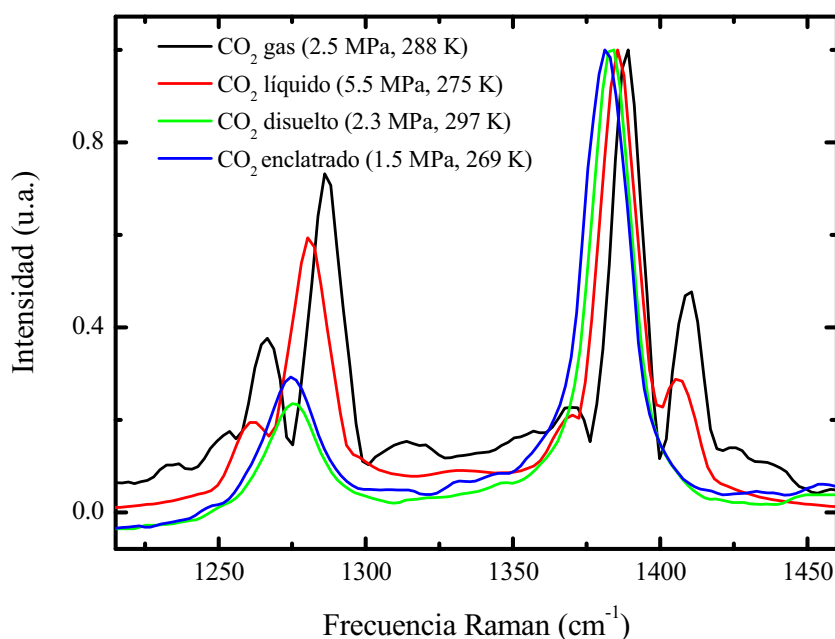


Fig. C5. Espectros Raman (doblete Fermi) del  $\text{CO}_2$  en diferentes condiciones.

### *3) Caracterización espectroscópica de disoluciones acuosas de sulfatos, carbonatos y ácido sulfúrico*

El espectro Raman de las disoluciones acuosas de cada compuesto con los picos analizados indicados se muestra en la figura C6. Las sales sulfatadas,  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , tienen su mayor señal a  $983\text{ cm}^{-1}$  el cual representa el modo de tensión simétrica  $\nu_1$  del  $\text{SO}_4^{2-}$  (Rudolph et al., 2003).

El  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se ha estudiado desde el pico que aparece a  $1063\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la tensión simétrica del enlace C-O del  $\text{CO}_3^{2-}$  (Rudolph et al., 2008).

El  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en agua líquida, se descompone en ion bisulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ) e ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). La especie  $\text{HSO}_4^-$  aparece a  $1049\text{ cm}^{-1}$  resultado del modo de tensión simétrica S-O-H (Sobron et al., 2007). El pico de menor frecuencia, entorno a  $890\text{ cm}^{-1}$ , probablemente sea resultado de la vibración de una pareja de iones  $\text{HSO}_4^-$  (Cox et al., 1981).

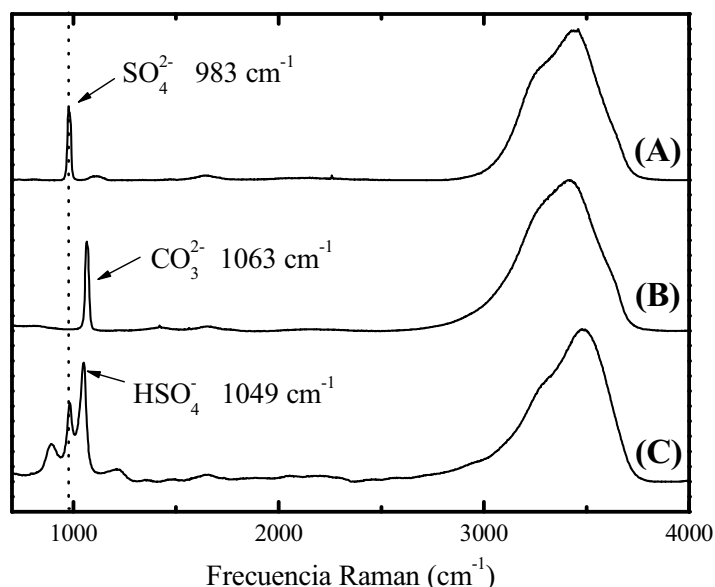


Fig.C6. Espectros Raman de las disoluciones acuosas de cada compuesto usados para hacer los calibrados: (A) Sulfato de Magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ) and sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), (B) Carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), (C) Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Los picos indicados se corresponden con la mayor señal Raman de cada uno, utilizados para realizar el análisis.

Se ha estudiado el comportamiento de cada una de las disoluciones acuosas frente a los rangos de presión y a la temperatura utilizados en esta tesis. En el caso del  $\text{MgSO}_4$  y del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  los picos de los correspondientes iones permanecen constantes en las condiciones de interés para los experimentos realizados en esta tesis (Figs. C7 y C8). La disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no varía frente a la presión pero sí frente a la temperatura, debido a que el descenso de este parámetro implica un cambio en los equilibrios del ácido. Así como a temperatura ambiente la especie predominante es el ion  $\text{HSO}_4^-$ , al bajar la temperatura se observa cómo la especie  $\text{SO}_4^{2-}$  aumenta en concentración con respecto al  $\text{HSO}_4^-$  (Fig. C9).

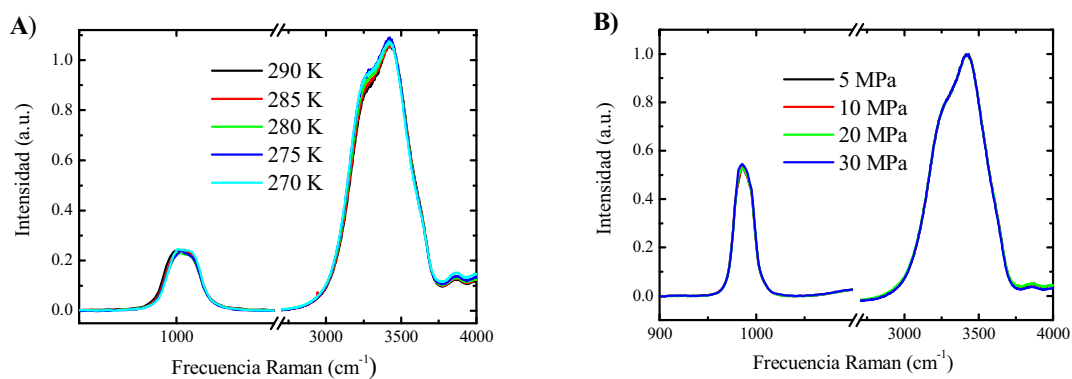


Fig. C7. Espectros de dos disoluciones acuosas de  $\text{MgSO}_4$  en un rango de temperaturas de 290 K a 270 K (A) y en un rango de presiones de 0.1 a 30 MPa (B).

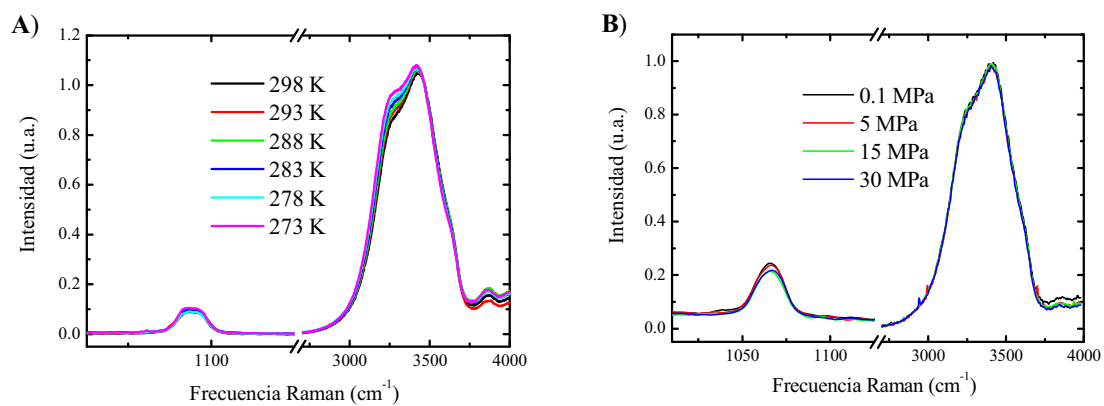


Fig. C8. Espectros de dos disoluciones acuosas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en un rango de temperaturas de 298 K a 273 K (A) y en un rango de presiones de 0.1 a 30 MPa (B).

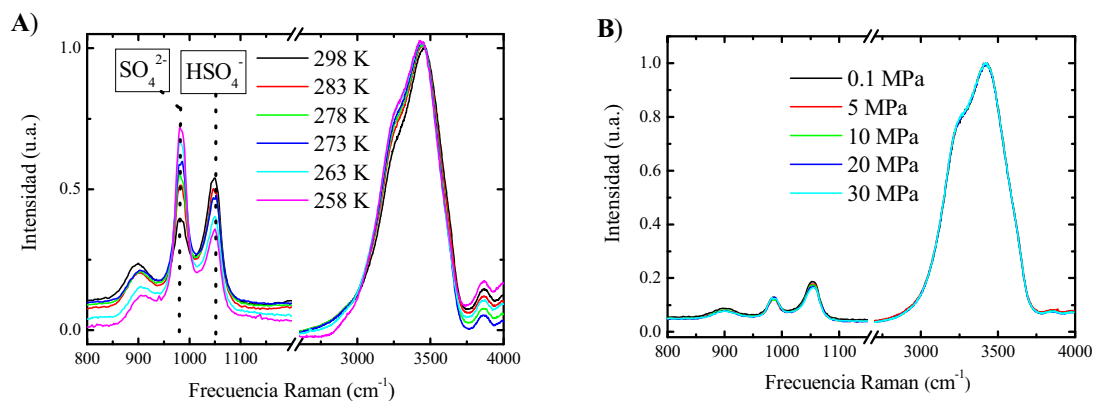


Fig. C9. Espectros de dos disoluciones acuosas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en un rango de temperaturas de 298 K a 258 K (A) y en un rango de presiones de 0.1 a 30 MPa (B).



## ANEXO D

### **Curvas de calibración para el análisis cuantitativo**

El análisis cuantitativo, tal y como su nombre indica, se basa en calcular los cambios de concentración que sufren los diferentes compuestos durante los cambios de las condiciones experimentales. Este análisis se puede realizar de tres formas, a) a partir de la relación entre las intensidades, b) entre las áreas bajo las curvas o c) entre las anchuras a media altura (más conocido por su acrónimo en inglés, FWHM (Full Width at Half Maximum)) de las señales Raman. De esta manera, el primer paso es realizar los correspondientes calibrados de los compuestos por separado. Se preparan para cada compuesto una serie de disoluciones de concentración conocida. Una vez tomado el espectro de cada una, se les aplica a todos los espectros la misma línea base y se corrige las frecuencias con la lámpara de Ne. A continuación se normalizan los espectros a un punto que se sabe que es común e invariable a lo largo de los experimentos, con el objetivo de ver el cambio en la intensidad del pico del compuesto que sí varía su concentración durante el mismo. El siguiente paso es realizar el ajuste del pico del compuesto a la curva espectroscópica (Gaussiana, Lorentziana o Voight) que mejor se corresponde. A partir de dicha curva se obtienen los valores de intensidad / área / FWHM buscados. Una vez obtenidos y representados los puntos de intensidad / área / FWHM del pico del compuesto frente a la concentración conocida, se ajusta a una ecuación empírica. A modo de ejemplo, en la figura D1 se muestra el calibrado hecho con una serie de disoluciones de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En este caso se escoge el área del pico del sulfato como parámetro para calcular la concentración de la sal. Se normaliza desde el máximo punto del espectro, a 3418 cm<sup>-1</sup>, que se encuentra dentro de la zona donde aparecen los enlaces de tensión de los O-H del agua y que permanecen constantes en los rangos de presión y temperatura de trabajo. A continuación, se ajusta el mayor pico del sulfato (~ 983 cm<sup>-1</sup>) a una curva Gaussiana. Representando la concentración frente al área del pico, la ecuación que mejor se ajusta en este caso es la de primer orden:

$$C = 2.6265 * A \quad (\text{Ec. D1})$$

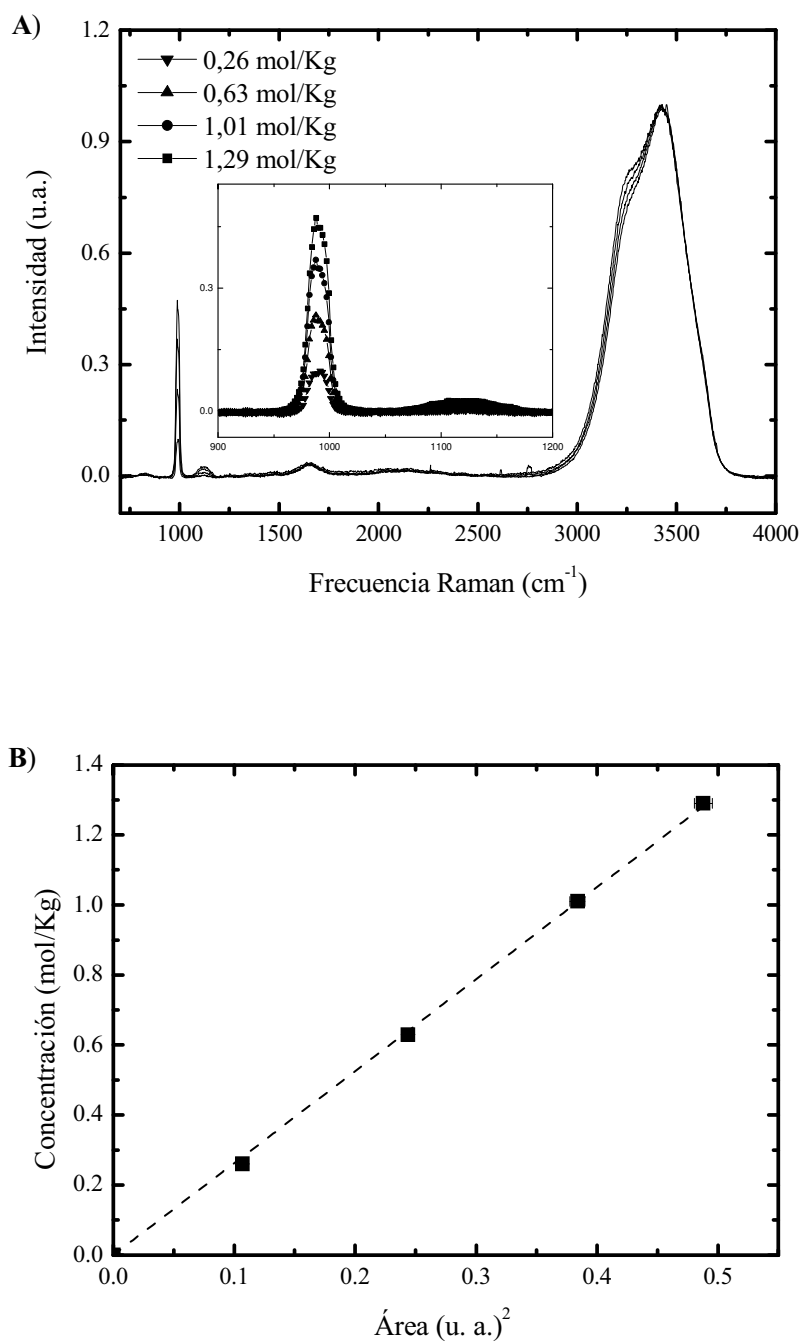


Fig. D1. A) Espectro de 4 disoluciones acuosas de concentraciones 0.26, 0.63, 1.01 y 1.29 mol/Kg. El pico a  $983 \text{ cm}^{-1}$  es el más representativo del  $\text{SO}_4^{2-}$  y el que se utiliza para medir la variación de la concentración en la disolución; B) Representación lineal del área del pico a  $979 \text{ cm}^{-1}$  frente a la concentración de sulfato.

**Referencias**

- Cox, R.A., Haldna, Ü.L., Idler, K.L., and Yates, K., 1981, Resolution of Raman spectra of aqueous sulfuric acid mixtures using principal factor analysis: Canadian Journal of Chemistry, v. 59, p. 2591-2598.
- Garcia-Baonza V., R.F.a.D., J. , 2012, Raman spectroscopy of gases, water and related geological fluids, *in*. J. Dubessy, M.-C.C.a.F.R., ed., Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage, Volume 12.
- Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., NIST ASD Team, 2012, NIST Atomic Spectra Database(ver.5.0), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Nakano, S., Moritoki, M., and Ohgaki, K., 1998, High-Pressure Phase Equilibrium and Raman Microprobe Spectroscopic Studies on the CO<sub>2</sub> Hydrate System: Journal of Chemical & Engineering Data, v. 43, p. 807-810.
- Rudolph, W.W., Irmer, G., and Hefter, G.T., 2003, Raman spectroscopic investigation of speciation in MgSO<sub>4</sub>(aq): Physical Chemistry Chemical Physics, v. 5, p. 5253-5261.
- Rudolph, W.W., Irmer, G., and Königsberger, E., 2008, Speciation studies in aqueous HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> solutions. A combined Raman spectroscopic and thermodynamic study: Dalton Transactions, v. 0, p. 900-908.
- Sathyanarayana, D.N., 2004, Vibrational Spectroscopy: Theory And Applications. : New Delhi.
- Sloan, D.a.K., C, 2008, Clathrate hydrates of natural gases.
- Sobron, P., Rull, F., Sobron, F., Sanz, A., Medina, J., and Nielsen, C.J., 2007, Modeling the physico-chemistry of acid sulfate waters through Raman spectroscopy of the system FeSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O: Journal of Raman Spectroscopy, v. 38, p. 1127-1132.
- Walrafen, G.E., Hokmabadi, M.S., and Yang, W.-H., 1986, Raman isosbestic points from liquid water: The Journal of Chemical Physics, v. 85, p. 6964-6969.